UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
APR 4 '56

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORIAL ADVISORY BOARD

L. H. AHRENS-CAMBRIDGE, MASS · T. BARTH-OSLO · N. L. BOWEN-WASHINGTON, D. C. · A. F. BUDDINGTON-PRINCETON, N. J. · L. CAPDECOMME-TOULOUSE · E. J. CONWAY-DUBLIN · P. ESKOLA-HELSINKI · P. GALLITELLI-MODENA · J. GOGUEL-PARIS · D. GUIMARÃES-BELO HORIZONTE · A. HADDING-LUND · O. HAHN-GÖTTINGEN · H. W. HARVEY-PLYMOUTH · F. HEIDE-JENA · A. HOLMES-EDINBURGH · G. E. HUTCHINSON-NEW HAVEN, CONN. · W. Q. KENNEDY-LEEDS · PH. H. KUENEN-GRONINGEN · S. LANDERGREN-STOCKHOLM · F. MACHATSCHKI-VIENNA · B. H. MASON-BLOOMINGTON, IND. · A. MUIR-HARPENDEN · P. NIGGLI †-ZÜRICH · J. ORCEL-PARIS · K. RANKAMA-HELSINKI · E. REINHARD-BASLE · TH. G. SAHAMA-HELSINKI · C. E. TILLEY-CAMBRIDGE · H. C. UREY-CHICAGO · T. VOGT-TRONDHEIM · W. WAHL-HELSINKI · T. WATANABE-TOKYO · F. WHIPPLE-CAMBRIDGE, MASS. · R. WILDT-NEW HAVEN, CONN.

EDITORS

C. W. CORRENS, GÖTTINGEN
E. INGERSON, WASHINGTON
S. R. NOCKOLDS, CAMBRIDGE
F. A. PANETH, DURHAM
L. R. WAGER, OXFORD
F. E. WICKMAN, STOCKHOLM

VOLUME 3, NO. 2/3
FEBRUARY 1953

PERGAMON PRESS LTD · LONDON

Geochim. et Cosmochim. Acta
301
12.5

GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA

EDITORS

PROF. C. W. CORRENS, *Sedimentpetrographisches Institut der Universität, Lotzestr. 13, Göttingen, British Zone, Germany.*

DR. E. INGERSON, *United States Department of the Interior, U. S. Geological Survey, Washington 25, D. C., U.S.A.*

DR. S. R. NOCKOLDS, *Department of Mineralogy and Petrology, The University, Cambridge, England.*

PROF. F. A. PANETH, F. R. S., *Londonderry Laboratory for Radiochemistry, The University, South Road, Durham, England.*

PROF. L. R. WAGER, F.R.S., *Department of Geology and Mineralogy, The University, Oxford, England.*

PROF. F. E. WICKMAN, *Naturhistoriska Riksmuseets, Mineralogiska Avdelning, Stockholm 50, Sweden.*

VOLUME 3, NO. 2/3 FEBRUARY, 1953

CONTENTS

Page

HARMON CRAIG: The geochemistry of the stable carbon isotopes 53

KARL HANS WEDEPOHL: Untersuchungen zur Geochemie des Zinks 93

MARGARET D. FOSTER: Geochemical studies of clay minerals.

III. The determination of free silica and free alumina in montmorillonites . . 143

Book reviews 155

Publishing Offices: 2, 3 & 5 Studio Place, Kinnerton Street, London S.W. 1 (SLOane 8157–9). Subscription per volume (including postage) £ 4 4s. (U.S.A. $ 11·80). *Distributors:* All countries except Germany — *Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41–45 Neal Street, London W.C. 2.* Germany — *Lange & Springer, Reichpietschufer 20, Berlin W 35.*

PERGAMON PRESS LTD., 2, 3 & 5 STUDIO PLACE, KINNERTON STREET, LONDON S.W. 1

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1953, Vol. 3, pp. 53 to 92. Pergamon Press Ltd., London

The geochemistry of the stable carbon isotopes*

HARMON CRAIG

Department of Geology and Institute for Nuclear Studies, University of Chicago

(Received 25 May 1952)

ABSTRACT

Several hundred samples of carbon from various geologic sources have been analyzed in a new survey of the variation of the ratio C^{13}/C^{12} in nature. Mass spectrometric determinations were made on the instruments developed by H. C. UREY and his co-workers utilizing two complete feed systems with magnetic switching to determine small differences in isotope ratios between samples and a standard gas. With this procedure variations of the ratio C^{13}/C^{12} can be determined with an accuracy of $\pm 0{\cdot}01\%$ of the ratio.

The results confirm previous work with a few exceptions. The range of variation in the ratio is 4·5%. Terrestrial organic carbon and carbonate rocks constitute two well defined groups, the carbonates being richer in C^{13} by some 2%. Marine organic carbon lies in a range intermediate between these groups. Atmospheric CO_2 is richer in C^{13} than was formerly believed. Fossil wood, coal, and limestones show no correlation of C^{13}/C^{12} ratio with age. If petroleum is of marine organic origin a considerable change in isotopic composition has probably occurred. Such a change seems to have occurred in carbon from black shales and carbonaceous schists. Samples of graphites, diamonds, igneous rocks, and gases from Yellowstone Park have been analyzed. The origin of graphite cannot be determined from C^{13}/C^{12} ratios. The terrestrial distribution of carbon isotopes between igneous rocks and sediments is discussed with reference to the available meteoritic determinations. Isotopic fractionation between iron carbide and graphite in meteorites may indicate the mechanism by which early fractionation between deep seated and surface terrestrial carbon may have occurred.

I. INTRODUCTION

During the last decade a great amount of work has been done on the relative abundances of the isotopes of the lighter elements. In view of the known dependence of the thermodynamic properties of substances upon their mass, these lighter elements are the ones in which the slight mass differences caused by isotopic substitution can be expected to cause measurable isotopic fractionation in chemical and physical processes. This fractionation is generally a result of the difference in vapour pressure or of the deviation from unity of the exchange equilibrium constant between two molecules containing different isotopes of a constituent atom. Since many of these exchange equilibrium constants can be calculated or measured, knowledge of the variations in the relative abundance of the isotopes of an element may furnish a powerful tool for the evaluation of the various geochemical and biochemical cycles through which the element passes.

The element carbon is particularly satisfactory for this type of research because of its geochemical and biochemical importance and because of the relative ease of the laboratory technique required. RANKAMA [1], [2] has reviewed most of the work done on the relative abundances of the carbon isotopes in both cosmic and terrestrial material. The terrestrial abundance of C^{12} has been established as being about 90 times that of C^{13}, and variation in the C^{12}/C^{13} ratio of from 4 to 5% have been

* The work described in this paper forms part of a dissertation submitted to the Faculty of the Division of the Physical Sciences of the University of Chicago in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

reported. Systematic differences in sets of data reported by different workers have been noted [1], [3], and too few samples have been measured to afford a sufficiently detailed picture of the isotopic geochemistry of carbon. The attainment of a precision in measurement of carbon ratios of better than ten times any previously reported has prompted an intensive survey of variations in the carbon isotope ratio in order to establish a definitive framework within which studies of detailed problems may be attempted.

II. Experimental Procedure

The development of a mass spectrometer capable of extremely high precision in these measurements necessitated great care in the preparation of samples. Samples were converted to carbon dioxide by methods designed to give total yields free from any contamination either of sample or product gas. Such procedures as absorbing carbon dioxide in a basic solution were shown to cause measurable fractionation and hence were not used.

Carbon combustion apparatus

The conversion of carbon to carbon dioxide was carried out in a vacuum tight combustion system, the details of which are shown in Fig. 1. The combustion tube is quartz, half filled with copper oxide. The weighed sample in an alundum boat is placed in the combustion tube,

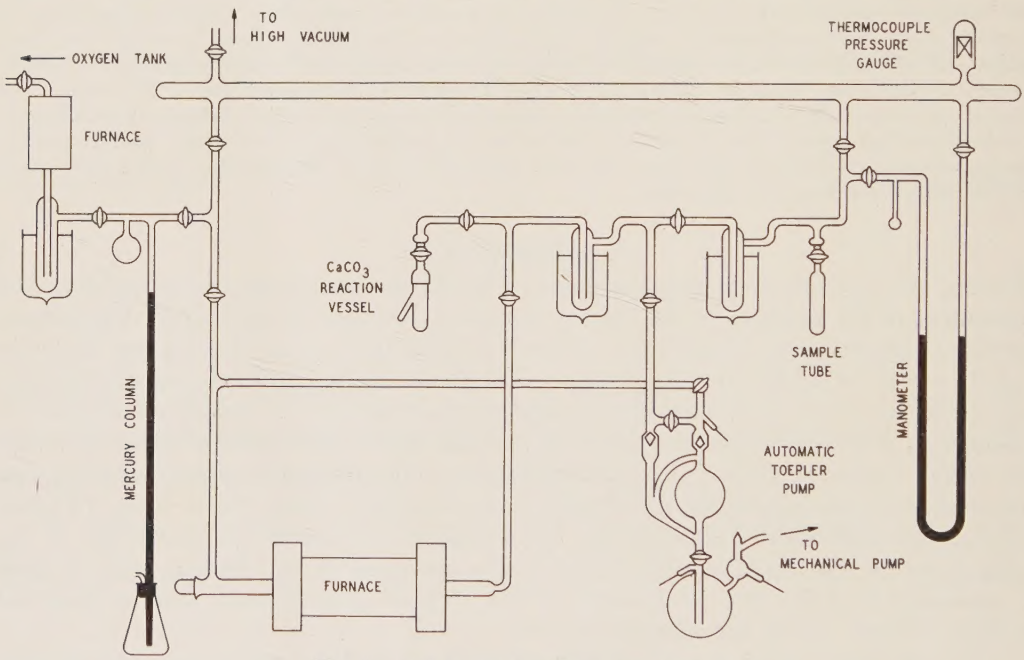

Fig. 1. Carbon combustion apparatus.

the ground glass joint replaced, and the system pumped down to high vacuum. Enough sample was generally used to provide 10–15 cc of carbon dioxide, though samples as small as 1 cc can be measured. Tank oxygen, purified by passing through a copper oxide filled combustion tube at 700° C and a trap cooled by liquid nitrogen, is then admitted to the system to a pressure of about 15 cm. The combustion system proper consists of the furnace, one trap, and an electrically operated Toepler pump which serves to recycle the gases through the copper oxide during the combustion which is carried out at 900–950° C. Carbon dioxide is condensed in the liquid nitrogen cooled trap during the combustion, and thus all carbon monoxide and other carbon

products are finally converted to carbon dioxide. The criteria used to establish the length of a run are the attainment of total yields for samples of known carbon content and the checking of results within the desired precision.

When the system has cooled down the carbon dioxide is purified by means of traps cooled by baths consisting of dry ice in a 1:1 mixture of chloroform and carbon tetrachloride, its volume is measured in the manometer, and the sample is then condensed into the sample tube for transfer to the mass spectrometer.

Liquids such as petroleum which might fractionate upon evacuation of the system are frozen down in the combustion boat with liquid nitrogen and remain frozen long enough for the system to be pumped out. Calcium carbonate samples can be converted to carbon dioxide in this apparatus by means of the reaction vessel in which 100 % orthophosphoric acid was used. Preparation of the acid and details of the method have been described by McCrea [4] and Urey *et al.* [5]. Samples of carbonate which contained appreciable organic matter were first roasted in a stream of helium at 475° C, following the procedure described by Epstein *et al.* [6]. Apiezon "N" stopcock grease was used as a lubricant throughout the system. An analyzed sample of carbon dioxide allowed to stand for one week in a tube containing this grease showed no change in isotopic composition.

Atmospheric carbon dioxide collection

Since experiments to be discussed in a following section showed that absorption of atmospheric carbon dioxide in basic solutions, *e.g.* barium hydroxide, could cause measurable isotopic fractionation, an apparatus was designed to condense out carbon dioxide from a measured volume of air. Details of this apparatus are shown in Fig. 2. A ten litre flask with an outlet stop-cock connects through a ground glass joint to the vacuum line. Carbon dioxide is trapped out in a long spiral coil of copper tubing sealed into the line with copper to glass seals. (Copper rather than glass is used because of the high heat conductivity.) The coil is immersed in liquid nitrogen and as the air passes through both water and carbon dioxide condense out. The flow rate through the line is adjusted by means of two stopcocks with the plugs scratched for fine adjusting. With this modification the rate of flow could be throttled down to as low as 0·22 cc/sec, and the line pressure as shown by the manometer can be adjusted to as low as 2 mm of mercury. The duration of a run was generally about 13 hrs, after which the carbon dioxide was transferred to the sample tube for subsequent purification and mass spectrometric analysis. The average amount of carbon dioxide obtained was 3·5 cc for Chicago air.

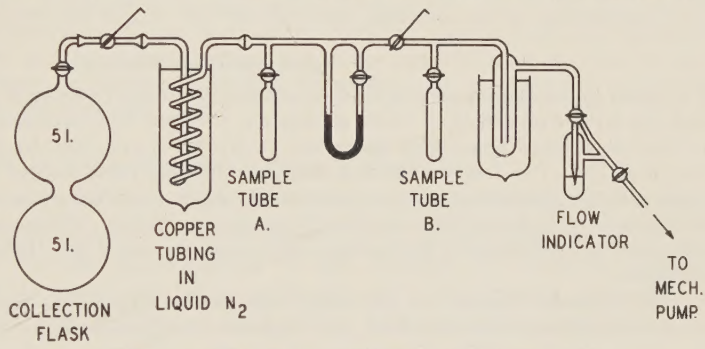

Fig. 2. Atmospheric carbon dioxide extraction.

The flow indicator on the line contains dibutyl phthalate, a liquid of very low vapour pressure. The glass trap on the line, immersed in liquid nitrogen, serves to prevent back diffusion of gases into the copper coil, and its contents when transferred to the adjacent sample tube serve to check whether any condensible gas is passing through the copper coil and being caught here. The maximum amount of gas present in this trap which was condensible in liquid nitrogen but not condensible in the dry ice bath (*i.e.* possibly carbon dioxide) was always less than 0·01 cc*.

* That these precautions were overly elaborate is shown by the fact that samples collected by running air from outside the laboratory through glass traps immersed in liquid nitrogen gave results falling right in the range of those collected in the manner described. Since the analyses varied by as much as 2·5‰, it seemed desirable to be sure the variation was due to natural causes by using the more elaborate procedure.

Collection of Yellowstone Park gases

Gases from the hot springs and geysers of Yellowstone National Park were collected in order to analyze the carbon present as carbon dioxide and methane. One litre flasks, opening through two diametrically opposed vacuum type stopcocks to which were sealed ground glass joints, were used as gas containers. Celvacene medium stopcock grease was used as a lubricant. From one joint on a flask a short piece of stout rubber tubing extended. From the other end a long piece of rubber tubing extended along a pole and was firmly attached to a large funnel which in turn was firmly attached to the pole. Close to the flask end and inserted in this piece of tubing was a glass T tube with a short piece of rubber tubing and a pinch clamp attached to the free end of the tube. The flasks and stopcocks were evacuated before leaving the laboratory.

At the edge of the hot spring the short piece of tubing and the funnel were dipped into the water. The flask was held so that the stopcocks were in a vertical line with the shorter piece of tubing below. The bottom stopcock was then opened and water rose into the flask, filling it. This served not only to fill the flask but to test the vacuum maintained by the flask. The upper stopcock was then opened, the pinch clamp on the T tube loosened, the free end of the T tube inserted in the mouth, and flask and tubing were then sucked full of water, expelling all air from the system. The pinch clamp was tightened, the funnel pushed out under water to the point in the spring where gas was bubbling up, and gas was allowed to bubble into the flask displacing the water which ran out the bottom tube still extending under the surface of the water. When the flask was full the stopcocks were closed and the flask replaced by another for a new collection. After the condensation of steam about four-fifths of an atmosphere of gases remained in the flask. Separation of the carbon dioxide from methane and other gases, and combustion of the methane were carried out in the combustion line previously described.

The mass spectrometer

The mass spectrometer used in this investigation is one of two such machines used by H. C. UREY and his co-workers in their work on oxygen isotopes and paleotemperatures. The basic details of this instrument have been described by NIER [7] and the changes made therein by MCKINNEY *et al.* [8]. The instrument is a double collecting sixty degree deflection mass spectrometer tube with the electronic and gas handling systems modified to measure small differences in the abundance of isotopes with extremely great sensitivity. These modifications permit the measurement of variations in the isotope ratio to an accuracy of $\pm 0{\cdot}01\,\%$ of the abundance of these isotopes.

The recorded figures are the differences in the ratio of the mass 45 and mass 44 ion beams of the sample and the standard gas, expressed in permil of the ratio in the standard gas, *i.e.*,

$$\delta' = \left(\frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right) 1000$$

where R is the ratio of the abundances of the ions of mass 45 and mass 44. Since R is actually the ratio of ($C^{13}O^{16}O^{16} + C^{12}O^{16}O^{17}$) to $C^{12}O^{16}O^{16}$, a correction factor must be applied for the abundance of O^{17}. This correction factor to be subtracted from the number of ions of mass 45 is equal to twice the abundance ratio O^{17}/O^{16}, since the probability that one of the two oxygen atoms will be an O^{17} is twice the percent abundance of O^{17} in a mixture of O^{17} and O^{16}. NIER [9] has recently redetermined this value very accurately, and in the same paper has determined the absolute abundance ratio C^{13}/C^{12} in a sample of the Solenhofen limestone as accurately as present day absolute abundances can be measured. He has very kindly furnished a sample of this specimen for a measurement of the difference between it and the standard used in this work. With this value and his value for the O^{17}/O^{16} abundance ratio, a simple calculation gives the correction factor to be applied, namely that δ' in the above expression must be multiplied by 1·067. A detailed evaluation of this correction factor has been made and readers are referred to the original dissertation for this discussion.

A small correction must also be applied to δ' because of the slight amount of mixing of the sample and standard gases due to small imperfections in the ground glass ball joints in the inlet valve*. This factor is easily corrected for by noting the shift of the trace of the null point of the standard upon the recording potentiometer when the sample gas is pumped away.

* See Reference [8] for details of this valve.

During the period in which this work was done, the factor remained quite constant, the average value being 4·5% by which the recorded value δ' must be increased.

The mass spectrometric measurements are reproducible to $\pm 0{\cdot}10^{0}/_{00}$. In general the precision is even better than this, and in a series of checks made on thirty-four different combustions of seventeen different samples of easily combusted organic material the results were reproducible to $\pm 0{\cdot}05^{0}/_{00}$. Other samples do not check this well, but all errors fall within the $0{\cdot}2^{0}/_{00}$ range. Gas samples from each series of runs were saved and run again during the next series of runs to check the standard gas for any slow changes with time, but the errors were purely random and showed no cumulative effect. It seems quite certain that errors larger than $\pm 0{\cdot}1^{0}/_{00}$ are due to some factor introduced during the combustion or preparation of the sample, or to an inherent inhomogeneity in the sample itself.

Presentation of data

The final values presented in this paper are then:

$$\delta \text{ in } {}^{0}/_{00} = \left(\frac{C^{13}/C^{12} \text{ sample} - C^{13}/C^{12} \text{ standard}}{C^{13}/C^{12} \text{ standard}}\right) 1000.$$

Thus a negative value for δ indicates that the sample is "lighter", *i.e.* contains less C^{13} than the standard gas, and the values represent relative abundance variations only. The standard gas used throughout the investigation is carbon dioxide prepared from a Cretaceous belemnite, *Belemnitella americana*, from the Peedee formation of South Carolina. For comparison with absolute abundances in the literature [1], [2], [3], etc., one may note that Nier's sample of the Solenhofen limestone is $-0{\cdot}90^{0}/_{00}$ compared to this standard sample*. Dr. P. Baertschi of the University of Basel has recently completed work on the C^{13}/C^{12} ratios in some one hundred and fifty carbonate rocks [59], and his data are presented in the same manner as those in this paper. These measurements may be compared directly by noting that Baertschi's standard is $+2{\cdot}34^{0}/_{00}$ with reference to the one used here.

III. Carbon Isotopic Exchange Equilibria

At ordinary temperatures and above, and for all elements but hydrogen, the energy difference between two isotopic molecules is dependent only on the shift in the vibrational frequencies caused by the substitution of one isotope for another. Since the vibrational energy levels occupied by a molecule are temperature dependent, the isotopes of an element will distribute themselves between two compounds in thermodynamic equilibrium as a function of the temperature. Thus if the isotopic vibrational frequency shifts can be evaluated from spectroscopic data, the equilibrium constant for the isotope exchange reaction can be calculated as a function of temperature. It is then possible to discuss isotopic abundance data in terms of temperatures for equilibrium processes.

Urey [10] has presented a great many of these calculations in a general paper discussing the theory and applications of such calculations. The carbon compounds of geological interest for which calculations were made are carbonate ion, carbon dioxide, diamond, and carbon monoxide. The present author has calculated the partition function ratios for methane and combined these with those derived by Urey to furnish a complete table of exchange equilibrium constants for all carbon compounds of geological importance for which such calculations can be made. The method of calculation has been given in detail by Urey, and only the derived isotopic frequencies for methane will be presented here.

Using the four fundamental frequencies of methane as given by Herzberg [11], and using the valence force assumption equations for methane [12], the force

* The C^{12}/C^{13} ratio of the standard gas is thus 88·89, based on Nier's determination. The C^{12}/C^{13} ratio of any sample in this paper is then $88{\cdot}89/(1 + \delta/1000)$.

constants were solved for using the known frequencies. The frequencies of the $C^{13}H_4$ molecule were then derived from these equations by substituting mass 13 for mass 12. Since methane is a tetrahedral molecule with carbon at the centre, the ν_1 and ν_2 frequencies remain unchanged. The remaining frequencies were found to have the following values:

$$\nu_3^{(i)} = 3007{\cdot}66 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_4^{(i)} = 1298{\cdot}90 \text{ cm}^{-1}.$$

The partition function ratios were then evaluated at the different temperatures and combined with those derived by UREY to give the exchange equilibrium constants between methane and the other compounds. Since the previous calculations were carried out only to temperatures of 600° K, it was not possible to derive values for higher temperatures.

Table 1 presents the calculated equilibrium constants for exchange reactions between the various compounds. The body of the table contains the equilibrium constant at the temperature shown in the far right column between the molecules listed at the top of the column and at the left. If these constants are greater than

Table 1. Carbon isotope exchange equilibria

	$\frac{C^{13}O_3^=}{C^{12}O_3^=}$	$\frac{C^{13}O_2}{C^{12}O_2}$	$\frac{C_D^{13}}{C_D^{12}}$	$\frac{C^{13}H_4}{C^{12}H_4}$	$\frac{C^{13}O}{C^{12}O}$	T, °K
$\frac{Q_2}{Q_1}$	1·2358	1·2169	1·2081	1·1369	1·1086	273·1
	1·2057	1·1909	1·1786	1·1220	1·0970	298·1
	1·1274	1·1233	1·1077	1·0821	1·0659	400
	1·0870	1·0877	1·0722	1·0599	1·0479	500
	1·0629	1·0656	1·0516	1·0458	1·0360	600
$\frac{C^{13}O_3^=}{C^{12}O_3^=}$		∞		∞	∞	0
	1·000	1·016	1·023	1·087	1·115	273·1
		1·012	1·023	1·075	1·099	298·1
		1·004	1·018	1·042	1·058	400
		$0{\cdot}999_4$	1·014	1·026	1·037	500
		$0{\cdot}997_5$	1·011	1·016	1·026	600
$\frac{C^{13}O_2}{C^{12}O_2}$			0	∞	∞	0
		1·000	1·007	1·070	1·098	273·1
			1·010	1·061	1·086	298·1
			1·014	1·038	1·055	400
			1·014	1·026	1·038	500
			1·013	1·019	1·029	600
$\frac{C_D^{13}}{C_D^{12}}$				∞	∞	0
			1·000	1·063	1·090	273·1
				1·050	1·074	298·1
				1·024	1·039	400
				1·012	1·023	500
				1·006	1·015	600
$\frac{C^{13}H_4}{C^{12}H_4}$					∞	0
				1·000	1·026	273·1
					1·023	298·1
					1·015	400
					1·011	500
					1·009	600

unity the heavier isotope will concentrate preferentially in the compound listed at the left. The figures in the first row are the ratios of the partition functions of the heavy and light molecules as defined by UREY [13].

These data show that in a general way the oxidized carbon compounds tend to concentrate C^{13} and the reduced compounds C^{12}, with the solid carbon, as represented by diamond, falling in between. This can be shown more simply by the following scale:

C^{13} ↑ $CO_3^{=}$, CO_2, C_D, CH_4, CO — Order of C^{13} concentration

in which the compounds are arranged in the order of the magnitude of their partition function ratios. Each compound concentrates C^{13} over any compounds listed below it when an exchange mechanism is furnished by a suitable chemical reaction. It should be noted that at a temperature of about 500° K the carbonate ion-carbon dioxide equilibrium constant becomes unity and above this temperature the equilibrium is reversed.

The tabulated values for carbonate ion are not calculated from spectroscopic data alone, but are fitted to a theoretical treatment which depends on measured natural abundance variations [10]. These values are shown in a later section to be in error, and thus too much reliance should not be placed on them. It is not possible to calculate values for graphite at the present time since there is no satisfactory theoretical treatment of the structure of this mineral. It is thus impossible to determine the origin of graphite from carbon isotopic measurements.

The relationship between the equilibrium constant for the exchange reaction and the actual measured values of the isotopic composition of the substances undergoing exchange is worthy of note. Using R for the corrected C^{13}/C^{12} ratio in a sample, we have for the measured δ in permil:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1\right) 1000 .$$

For two substances, A and B, in isotopic equilibrium, the equilibrium constant $K = R_B/R_A$.

Since $\delta_A - \delta_B = \left(\frac{R_A - R_B}{R_{\text{standard}}}\right) 1000$, and since we can eliminate from this expression R_B by its relationship to K and R_A, and R_A/R_{standard} by its relationship to δ_A, we have:

$$\delta_A - \delta_B = (1 - K)(\delta_A + 1000) .$$

The measured difference in permil between the two compounds differs from the deviation of the equilibrium constant from unity, expressed in permil, by only a small factor. This is a great convenience in comparing calculated and measured differences in isotopic composition, and is one of the reasons for presenting the experimental data as the permil deviations recorded, rather than as absolute ratios.

IV. The System: Carbonate-Air-Organic Carbon

The general results of the investigation are presented in Fig. 3, in which the permil deviations from the standard are plotted by groups. The results agree generally with those of previous investigators, the main differences being the well marked

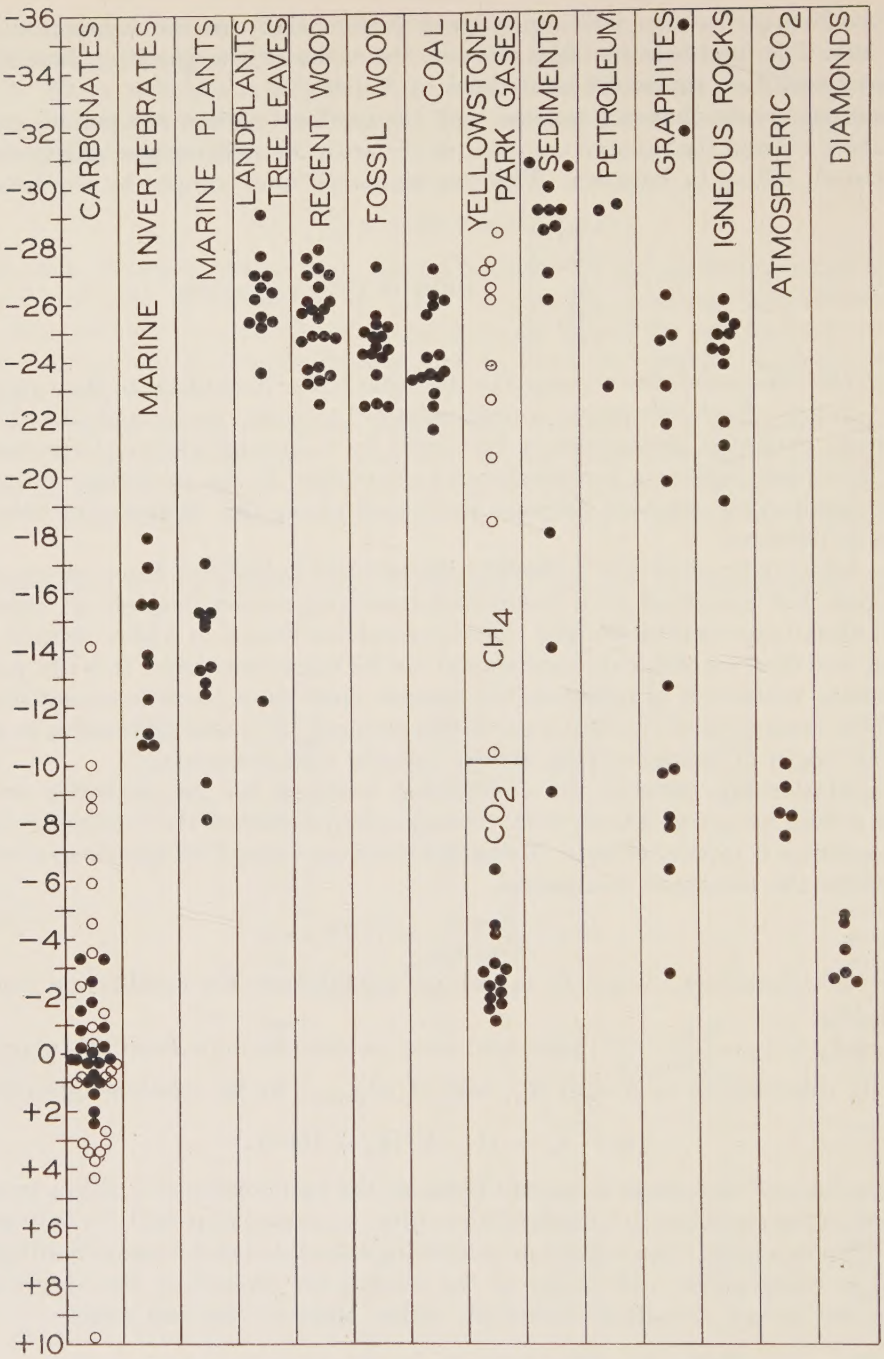

Fig. 3. δ C^{13}/C^{12} in $^{0}/_{00}$, of various carbonaceous samples.

division of organic carbon samples into marine and terrestrial groups, and the heavier results for atmospheric carbon dioxide.

Carbonates

The carbonates show a range of isotopic composition greater than that of any other group but the graphites, the range of δ being about $24^0/_{00}$. However the marine limestones, plotted as filled circles in Fig. 3, show a range of only $5{\cdot}7^0/_{00}$. These values are presented in Table 2.

Table 2. Isotopic composition of marine limestones

No.	*Sample*	*Location*	δ $^0/_{00}$
19	Mississippian, Spergen (oolitic)	Bedford, Ind.	+2·4
12	Cretaceous Chalk	Dover Cliffs, England	+2·0
13	Cretaceous Chalk, Selma	Oktibbeha Co., Miss.	+1·4
8	U. Cretaceous, Niobrara	Boulder Co., Colo.	+1·0
15	Devonian, Onondaga	Onondaga Co., N.Y.	+1·0
3	Devonian, Jeffersonville	Jeffersonville, Ind.	+0·7
4	Silurian, Gasport	Lockport, N.Y.	+0·3
20	Ordovician, Holston	Knoxville, Tenn.	+0·3
22	Ordovician, Lowville	Lowville, N.Y.	+0·2
5	Ordovician, Trenton	Trenton Falls, N.Y.	+0·2
21	Ordovician, Isle la Motte	Isle la Motte, Vt.	+0·2
7	Silurian, Reynales	Rochester, N.Y.	0·0
11	Pleistocene, Anastasia	St. Augustine, Fla.	−0·2
6	Silurian, Sodus	Rochester, N.Y.	−0·3
16	Ordovician	Valcour Is., N.Y.	−0·8
51	Jurassic, Solenhofen	Solenhofen, Bavaria	−0·9
1	Pleistocene, Key Largo	Key Largo, Fla.	−1·5
35	Pennsylvanian-Permian, Lykins	Boulder Co., Colo.	−1·8
17	Ordovician, Pogonip	Ruth, Nev.	−2·5
10	L. Cretaceous	Mt. Lebanon, Syria	−3·3
29	Cambrian, Warrior (oolitic)	Tyrone, Penn.	−3·3
		Average	−0·2

There is no sign of any age effect and if the mean isotopic composition of surface carbon has changed with time, one or more of the following possibilities has occurred: (1) the major portion of the change took place in the Pre-Cambrian, (2) local effects such as temperature and organic modification of carbon have been important enough to outweigh the age effect, or (3) the record has been destroyed by exchange.

It would be difficult to ascribe any systematic difference between Pre-Cambrian and later limestones to an age effect, since the Pre-Cambrian limestones have generally been dolomitized and/or converted to marble, and such processes could have resulted in a changed isotopic abundance. Conversely, a real age effect could have been obliterated by these processes. With reference to a general destruction of the total record, Urey *et al.* [5] have discussed the probability of alteration of the isotopic composition of calcium carbonate during geologic time by dolomitization and solid state diffusion. Crystal size has an important effect on alteration by diffusion and we should expect the fossil fragments to preserve the record better than finer grained material. Thus the relatively large difference between the two Pleistocene samples from Florida in Table 2, sample No, 1 being a coral limestone and sample number 11 a coquina composed of coarse shell debris, indicates that the organism effect may be of major importance in determining the carbon isotopic composition of

a clastic limestone. This is further shown by Table 3 which gives the isotopic composition of calcium carbonate from several modern marine invertebrates from two locations in Florida. These samples are widely divergent, showing that different animals in the same environment can fractionate carbon quite differently in laying down their shells. In the paper mentioned above, Urey and his co-workers showed that the carbon and oxygen isotopic record in a Jurassic belemnite from the Isle of Skye was almost certainly preserved since seasonal variations in the O^{18} concentration and large irregular variations in the C^{13} concentration were found. The erratic C^{13} variations were attributed to possible fractionation by marine plants. They further showed that brachiopods, oysters, and belemnites from the Upper Cretaceous of England show marked differences in C^{13} concentration, and also differ from the chalk matrix. These results indicate that original differences due to some sort of vital effect of the organism have been preserved, as subsequent exchange of carbon should have obliterated these differences.

Table 3. Isotopic composition of marine invertebrates

No.	*Sample*	*Location*	δ ‰ *Organic carbon*	δ ‰ $CaCO_3$
81	Echinoderm, *Arbacia*	Miami, Fla.	−17·9	−3·5
82	Tunicate	Miami, Fla.	−16·9	—
83	Shrimp	Miami, Fla.	−15·6	—
84	Shrimp	Miami, Fla.	−15·6	—
85	Echinoderm, Starfish	Miami, Fla.	−13·8	−5·9
86	Gastropod, *Leucozonia cingulifera*	Miami, Fla.	−13·5	−0·3
87	Coral, *Porites porites*	Long Key, Fla.	−12·3	−1·4
88	Toad Crab, *Hyas*	Long Key, Fla.	−11·1	—
89	Hermit Crab, *Pagurus*	Long Key, Fla.	−10·7	—
90	Gastropod, *Fasciolaria tulipa*	Long Key, Fla.	−10·7	+0·4

It is interesting to note that the heaviest and lightest samples analyzed are both oolitic limestones. Oolites are generally believed to represent deposition in shallow, strongly agitated waters, as they are usually associated with well worn quartz grains and clear carbonate cement rather than mud, and many oolitic limestones are cross bedded. Although the presence of oolites would seem to indicate rather similar formations, examination of thin sections of these formations under the petrographic microscope shows important differences. The Cambrian Warrior limestone (No. 29) is a dark, well sorted, calcarenite composed of oolites and about 5% of quartz fragments in a matrix of anhedral calcite and dolomite. There are no fossil fragments. The Mississippian Spergen (or Salem) is a well sorted microcoquina consisting of fragments of fossil debris, especially Foraminifera, with a typical disarticulated detrital appearance. Quartz is a very minor constituent. The rock is still fairly porous though there is some incipient lithification. Oolites form only a small percentage of the rock and are nowhere near as abundant as in the Warrior formation; moreover they are much smaller in size. In a later section it will be mentioned that dolomitization, if it causes any change at all, seems to enrich carbonate in C^{13}, and since the Warrior formation is lighter than the Spergen this cannot be the cause of the difference. Thus it would seem that the presence of fossil remains

in the one formation constitutes the main difference. Without this factor, one might tend to attribute the difference to a possible change in the C^{13}/C^{12} ratio of surface carbon, since evidence discussed below shows that rate of precipitation of carbonate can affect the isotopic composition, and the oolitic character of these formations would indicate that both represent rapid precipitation. However, the fossiliferous character of the one formation appears to be a quite reasonable explanation of the isotopic difference.

Table 2 shows that the next heaviest formations after the Mississippian Spergen are the English Cretaceous chalk and the Selma and Niobrara Cretaceous chalks of the United States which are deposits analogous to the English chalk. These chalks consist of fine white calcareous mud in which are found Globigerina specimens and remains of planktonic algae known as rhabdoliths and coccoliths [14]. These are calcite plates derived from the Coccolithophoridae group of the yellow-green algae [15] which are of great importance in contributing to calcareous bottom sediments *. The origin of the fine friable carbonate mud which makes up the body of the chalk is not certainly known, but the abundance of pelagic micro-organisms and the noteworthy absence of most other fossils may indicate that the planktonic algae play an important part in causing the precipitation of calcium carbonate by changing the *p*H of the water during photosynthesis.

Table 4 gives results of analyses of carbonate from five modern marine algae. Since algae remove carbon dioxide from the water it is not surprising that the results deviate not only from the range of the marine limestones but from the carbonate

Table 4. Isotopic composition of marine plants

No.	*Sample*	*Location*	δ ‰ *Organic carbon*	δ ‰ $CaCO_3$
70	*Corallina* sp.	Mt. Desert, Me.	−17·0	−4·5
72	*Halimeda* sp.	Miami, Fla.	−15·3	+4·3
71	*Laurencia* sp.	Miami, Fla.	−15·3	—
73	*Halimeda* sp.	Palau Is., S.W. Pacific	−15·0	+3·4
74	*Nemalion* sp.	Miami, Fla.	−14·8	—
75	Kelp, Laminariales	La Jolla, Calif.	−13·4	—
76	*Penicillus* sp.	Long Key, Fla.	−13·3	+3·7
77	Phytoplankton **	Gulf Stream, Atlantic	−12·9	—
78	*Thalassia* sp.	Long Key, Fla.	−12·5	—
80	*Acetabularia* sp.	Miami, Fla.	− 9·4	+3·1
79	Angiosperm	Long Key, Fla.	− 8·1	—

** Mixture of *Scugiella thiebautii* and *S. erythraeum*, collected by Dr. Hilary Moore.

of invertebrates from the same location by a wide margin. All but one of these samples are relatively enriched in C^{13}. Sample 70, *Corallina*, is light, but the table shows that organic carbon from this sample is also lighter than the others, and some other effect may be important here. These analyses, though far too few for confident discussion, permit the postulate that the enrichment in C^{13} of the chalk deposits

* Another group sometimes classed in the yellow-green algae is that of the Dinoflagellata, many of which carry on photosynthesis and flourish to an extent exceeded only by the diatoms. This latter group generally leaves no remains as they are armoured only by cellulose plates which are easily destroyed.

over other limestones may be due to the presence of algae carrying on photosynthesis during the carbonate deposition, which deposition may in large part have been due to photosynthesis.

At the opposite end of Table 2 there are certain similarities which might be noted in passing, namely the occurrence of two red bed formations. The Lykins formation (No. 35) is a buff and red limestone of the Colorado red bed sequence. The Lower Cretaceous limestone from Mt. Lebanon, Syria (No. 10) occurs in a sequence that has been interpreted as representing a transition from terrestrial to marine deposition [16]. Red beds make up the beginning of the sequence and at the base of the succeeding Aptian where marine deposition reportedly begins, the strata are coarsely pisolitic. Above these strata are various limestone, sandstone, and shale layers, generally rich in iron, oolitic hematite, and hematite concretions. The exact location of the sample analyzed in this sequence is not known, but it contains large numbers of *Nerinea* and is almost certainly derived from the *Nerinean* rich zone near the centre of the lower Aptian. Though the origin of red beds is still unsolved, the concentration of ferric iron shows deposition under oxidizing conditions characterized by more nearly complete oxidation of carbonaceous matter than generally occurs. In fact, many red beds contain spots of non-red colour attributed to a small particle of organic carbon which escaped oxidation and later reduced and decolorized the iron oxide [14]. Since organic carbon is much lighter in isotopic composition than carbonates (Fig. 3), the relative deficiency of C^{13} in these formations might be attributed to equilibration with carbon dioxide produced from organic carbon during deposition. Such a mechanism requires the presence of a good deal of organic matter and seems to be a doubtful hypothesis. The Pogonip limestone (No. 17), also relatively light, is a nonred bed formation, but the sequence in which it occurs is highly fossiliferous and again the organism effect may be of major importance.

McCrea [4] has presented calculations for the fractionation of O^{18} and C^{13} between carbonate ion in calcite lattice and in aqueous solution. He calculated that C^{13} should be enriched in solid calcite by $4{\cdot}2‰$ at 0° C, and $3{\cdot}8‰$ at 25° C over carbonate ion in solution. McCrea actually succeeded in precipitating calcium carbonate that showed this deviation, and found that calcium carbonate first precipitates with the same isotopic abundance of C^{13} and O^{18} as the aqueous ions, and that with very slow precipitation the solid comes to isotopic equilibrium as each layer is added. With rapid precipitation there is no difference between the isotopic ratio in solid and in aqueous ion. The oolitic Cambrian Warrior formation undoubtedly represents relatively rapid precipitation and it may be that the relative enrichment of C^{12} in this and the other light formations is due in large part to precipitation so rapid that isotopic equilibrium was not attained. The chalks were deposited under quiet water conditions much more favourable for attainment of equilibrium and this factor may have contributed to the enrichment of C^{13} observed in these formations. Many more analyses of these various types of limestones are needed before any certain conclusions can be drawn as to the factors affecting the isotopic composition of these rocks.

In summary, the variations in C^{13}/C^{12} ratio in limestones may be attributed to the following factors: (1) variations in the calcium carbonate parts of organic debris incorporated in the rock, probably due in part to a vital effect of the organism,

(2) variations in precipitated carbonate due to photosynthesis of marine plants, (3) possible equilibration with organically derived carbon dioxide, and (4) degree of attainment of isotopic equilibrium during precipitation. The relative importance of these factors with regard to specific formations can only be established after a great many analyses have been made on a large number of limestones, limestone constituents, and marine algae and invertebrates. In this respect it should be pointed out that since there is some sixty times as much inorganic carbon in the ocean as in the atmosphere, the effect of temperature variation will be a much greater change in the isotopic composition of atmospheric carbon than in the calcium carbonate of the ocean. If there has been any trend with time in the mean C^{13}/C^{12} ratio of surface carbon, it either reached an equilibrium or near-equilibrium value before the end of the Pre-Cambrian, or was of such slight magnitude that it has been obscured by the variations mentioned above.

Table 5. Isotopic composition of dolomites

No.	*Sample*	*Location*	δ ‰
36	Dolomitic limestone Silurian, Lockport	Rochester, New York	+2·7
37	Dolomitic limestone Ordovician, Knox	Knoxville, Tennessee	−2·3
52	Randville dolomite without algal structures	Lake Antoine quarry, Dickinson Co., Mich.	+1·2
53	Randville dolomite without algal structures	Quinnesec exposure, Dickinson Co., Mich.	+1·1
54	Randville dolomite with algal structures	Lake Antoine quarry, Dickinson Co., Mich.	+1·1
55	Randville dolomite with algal structures	Quinnesec exposure, Dickinson Co., Mich.	+1·2

Table 5 gives the isotopic composition of the few dolomites investigated. The four samples of the Randville dolomite were analyzed in order to determine whether the so-called algal structures occurring so extensively in this formation possessed an isotopic composition different from the parts of the formation where the structures are lacking*. The samples are from two locations about two miles apart, and all four samples give the same analysis within the precision of measurement. This rather striking result might seem to indicate that dolomitization can smooth out isotopic differences over large areas, though the possibility that the samples were originally identical cannot of course be ruled out. The Randville is a calcarenite [14] and much of the detrital debris may have been derived from contemporaneous algal reefs. All the dolomites analyzed fit well with the general range of marine limestones. Other writers have presented evidence that dolomites tend to fall in the heavier portion of the range found in limestones [17], though there are too few analyses extant to be conclusive and the proposed mechanism for such a phenomenon rests on a rather superficial treatment of solution kinetics. To the writer it appears dubious that carbon isotope analyses will be of much value in studying

* These samples were furnished by Dr. N. Greenman, who will report his work on this formation at a later date.

dolomitization though a series of analyses of a partially dolomitized limestone made in conjunction with a study of the structural petrology of the rock might prove interesting.

Table 6 presents five analyses of marbles, two of which are dolomitic and do not differ significantly from the others. The Grenville limestone is somewhat heavy but the other samples all fall within the limestone range and metamorphism of these rocks does not seem to have produced any striking isotopic change.

Table 6. Isotopic composition of marbles

No.	*Sample*	*Location*	δ ‰
41	Ordovician, West Rutland	West Rutland, Vt.	+0·9
42	Cambrian, Murphy	Tate, Ga.	+1·0
47	Pre-Cambrian, Grenville	Gouverneur, N. Y.	+3·1
43	Dolomitic marble Pre-Cambrian, Inwood	Thornwood, N.Y.	+0·8
44	Dolomitic marble Cambro-Ordovician, Stockbridge	Lee, Mass.	+0·6

Table 7 shows the results of analyses of some non-marine carbonates covering a range of about 24‰. Sample number 27 from Tivoli, Italy, is by far the heaviest sample analyzed in this work. The recorded value is the average of two samples wich differed by only 0·02‰. One can only guess as to the reason for this striking enrichment in C^{13}. The travertine is deposited by the Tivola River near Rome and

Table 7. Isotopic composition of fresh water carbonates

No.	*Sample*	*Location*	δ ‰
27	Travertine	Tivoli, Italy	+ 9·8
56	"Hot Water Ice"	Angel Terrace Yellowstone Nat. Park	+ 3·6
57	"Globular Shells"	Angel Terrace Yellowstone Nat. Park	+ 3·4
58	Travertine	Silver Gate Yellowstone Nat.Park	+ 5·9
25	Post-Cretaceous Travertine	Suisun, Calif.	− 6·7
28	Pleistocene Calcareous Tufa	Mumford, N.Y.	− 8·5
59	Stalactite	Blue Mounds Cave, Wis.	− 8·9
26	Travertine	Great Salt Lake, Utah	−10·1
60	Pre-Cambrian Dunite	Jackson Co., N. Car.	−14·1

it may be that volcanic phenomena, in conjunction with the previously mentioned reversal of isotopic equilibrium between carbonate ion and carbon dioxide at higher temperatures, have produced such an effect. TWENHOFEL [18] attributes the precipitation of this limestone to the agitation of the carbonate bearing water by falls and rapids which causes a loss of carbon dioxide from the water, and it appears that this precipitation has been so rapid that isotopic equilibration with the atmosphere has not taken place.

Samples 56 and 57 were freshly deposited when collected at Yellowstone Park. They represent two modes of travertine precipitation described by ALLEN and

Day [19]. Sample number 56 is "hot water ice" which collects as a thin transparent crust on the surface of still pools, gradually breaking up and sinking. Sample 57 consisted of hollow globular shells a few mm in diameter formed on ripple edges around gas bubbles. A thin film of carbonate forms around the outer surface of the bubble and gradually thickens into a hollow sphere. The analyses show no difference in the isotopic composition of the two types. Allen [20] cited a great deal of evidence including actual experiments with wooden blocks to show that travertine deposition at Mammoth Hot Springs was not dependent on the activity of the algae present in the springs and was primarily due to escape of carbon dioxide from the hot water, precipitating carbonate dissolved by the action of ascending carbon dioxide and water on limestones. It is possible to ask if the observed isotopic data can be correlated with a simple temperature equilibrium independent of the action of algae. Allen and Day [19] reported a temperature of about 340° K for Angel Terrace. Assuming that this is the present temperature and that the previously mentioned data of McCrea can be extrapolated linearly, aqueous carbonate ion in equilibrium with the Angel Terrace carbonate would be about $+0{\cdot}4‰$. A later table shows that ascending carbon dioxide at Yellowstone Park averages $-2{\cdot}8‰$. Thus the difference is $3{\cdot}2‰$. A later section of this paper will show that the equilibrium constants between carbonate ion and carbon dioxide listed in Table 1 are in error, and as a rough first approximation should be decreased by a factor of two. With this correction, Table 1 shows that a $3{\cdot}2‰$ difference corresponds to a temperature of 370° K, to be compared with the assumed measured value of 340° K. These calculations are admittedly extremely rough, but it appears reasonable that the observed isotopic composition of the travertine can be explained by simple exchange equilibrium.

The remaining samples form a group of extremely light carbonates whose deficiency in C^{13} may, in lieu of a better explanation, be tentatively ascribed to possible equilibration with organically derived carbon dioxide. The carbonate bearing waters may flow through rock containing organic debris either as an original constituent or deposited therein by ground water. In this connection it should be noted that the Great Salt Lake travertine has been interpreted as being deposited by streams which flow into the lake and deposit carbonate about their mouths because of the high salinity of the lake [18].

Marine organic carbon

Organic carbon from marine plants and invertebrates was analyzed in order to determine the isotopic composition of living marine organisms. Carbonate was removed from these samples by soaking in dilute HCl. Since some bleaching of plants results from this process there was a possibility that the treatment might affect the isotopic composition. However, tests made on non-calcareous plants such as fresh water algae showed no significant change in analyses resulting from this procedure. The Florida plants and invertebrates were autoclaved when collected, the other samples represent dried specimens.

Table 4 lists the results for organic carbon in marine plants, all but numbers 78 and 79 being algae. Though not a large selection, the samples include specimens from quite distant areas which are concordant with the Florida samples. Carbonate was analyzed from five of these samples as noted in the table. The three Florida

samples for which analyses of both carbonate and organic carbon were made show an interesting relationship in that the C^{13} content increases in the carbonate as it decreases in the organic carbon, and it would seem that a further investigation of this point might be worthwhile.

Table 3 shows the analyses of organic carbon and carbonate in ten invertebrates from the two Florida areas. Here a trend shows up quite remarkably, in that the specimens from one area are all lighter than those from the second area. Table 4 shows the same trend for the Florida plants with the exception of No. 80. This geographical correlation may perhaps be due to the production of light carbon dioxide by combustion of coal and oil in Miami, or to different amounts of decaying organic matter in the waters. The marine invertebrates show about the same range as the algae which is to be expected since the algae are the ultimate food source of all marine animals. The perfect agreement between the two shrimps (of the same species, unfortunately not determined) is surprising and may indicate that they prefer a specific type of food. There is no indication of a relationship between organic carbon and carbonate in the invertebrates.

The terrestrial plants

The first step in the study of terrestrial plant carbon was to make a survey of the trees in order to see if any variation due to altitude or geography could be observed. For this purpose tree wood from all over the world including samples of the same species from different locations and of different species in the same location was analyzed. Table 8 presents the results for twenty-two modern trees.

The results on wood samples show no apparent major geographical correlation. Samples from Wyoming alone cover almost the entire range of the data. The average value for the American samples is $-25{\cdot}3^0/_{00}$, with a range from $-22{\cdot}5$ to $-27{\cdot}9^0/_{00}$; the average value for non-American woods is $-25{\cdot}4^0/_{00}$ ranging from $-23{\cdot}3$ to $-27{\cdot}6^0/_{00}$. The Wyoming trees do show a slight local correlation, with the samples from N.W. Wyoming (Yellowstone Park) all falling in a group lighter than the group of S. Wyoming samples though the range of each group is rather large.

There seems to be no important species effect. Firwood, *Abies lasiocarpa*, from two Wyoming areas differs by $4^0/_{00}$, and sagebrush from the two locations differs by almost $3^0/_{00}$. Ash samples from Switzerland and Sweden differ by more than $1^0/_{00}$. It appears that local environmental effects obscure any tendency of trees of the same species to remain constant. However, other work by the author shows that wood varies throughout one individual tree, and thus we should not expect to find individuals of the same species remaining constant.

Table 8. Isotopic composition of present day wood, tree leaves, and land plants

No.	*Sample*	*Location*	δ ‰ *Wood*	δ ‰ *Leaves and plants*
91	Fir, *Abies lasiocarpa*	N.W. Wyoming	−27·9	−29·1
92	*Mimusops ditandrifolium*	Liberia	−27·6	—
93	Iron wood, *Rhamnidium ferreum*	Marshall Islands	−27·3	—
94	*Pinus contorta*	N.W. Wyoming	−27·1	−27·0

Table 8. (Continued)

No.	Sample	Location	δ ‰ Wood	δ ‰ Leaves and plants
95	Maple, *Acer saccharinum*	Illinois	−27·0	−27·7
96	Sagebrush, *Artemesia tridentata*	N.W. Wyoming	−26·6	—
97	*Sterculia excelsa*	Bolivia	−26·1	—
98	*Nothofagus messzeisii*	New Zealand	−26·1	—
99	Balsa, *Ochroma*	Peru	−25·9	—
100	Pencil cedar, *Cryptocarya*	N.S.W. Australia	−25·8	—
101	*Dacrydium cupressinum*	New Zealand	−25·7	—
102	*Chlorophora excelsa*	Liberia	−25·6	—
103	Willow, *Salix bebbianna*	S. Wyoming	−25·0	−26·4
104	Black locust, *Robinia pseudoacacia*	S.W. Kansas	−25·0	−25·4
105	Ash, *Fraxinus excelsior*	Sweden	−24·9	—
106	Osage orange, *Machua*	Illinois	−24·7	−26·6
107	Fir, *Abies lasiocarpa*	S. Wyoming	−23·8	−25·2
108	Sagebrush, *Artemesia tridentata*	S. Wyoming	−23·7	—
109	Ash, *Fraxinus excelsior*	Switzerland	−23·5	—
110	*Pistacia terebinthos*	Palestine	−23·3	—
111	Cedar, *Chamaecyparis obtusa*	Japan	−23·3	—
112	Pine	New Mexico	−22·5	—
116	Blue grass	Illinois	—	−27·0
119	*Vaccinium*	S. Wyoming	—	−26·2
120	Clover	S. Wyoming	—	−25·6
121	Purple asters	S. Wyoming	—	−25·4
124	Grass	N.W. Wyoming	—	−23·6
125	Grass	S.W. Kansas	—	−12·2
		Average	−25·4	−26·3*

* Excluding No. 125.

Samples of wood from high altitudes are as follows:

Fir (91)	7400′
Pine (94)	7200′
Sagebrush (96)	7200′
Sterculia sp. (97)	9000′
Willow (103)	7000′
Fir (107)	9900′
Sagebrush (108)	7300′
Pine (112)	12000′

There is absolutely no correlation with altitude. The wood samples represent specimens collected during the period from 1892 to 1950, and there is no correlation between the date of collection and the isotopic composition. Thus if there has been any regular change in the isotopic composition of atmospheric carbon dioxide the effect has been masked by other factors acting randomly. All the Wyoming samples were collected in 1950, and they cover almost the total range of isotopic composition.

Table 8 also lists analyses made of leaves of seven of the trees and of six green terrestrial plants. Although leaf carbon does not differ markedly from wood carbon, the leaves of an individual tree are all lighter than the wood of the tree by amounts

ranging from about 0·5 to 2‰ except in the case of the pine. In the pine they are equal. In all these measurements wood and leaves were taken from a single branch of the tree. It is interesting to note that both sets of fir samples representing two different locations show an almost identical difference between wood and needles, the difference being 1·2‰ for sample 91 and 1·4‰ for sample 107 *. These samples show about the same location correlation as the corresponding trees in the case of the Wyoming samples, with the S. Wyoming samples generally a trifle heavier. The Illinois samples match better. Indications are that slight effects due to local differences in the isotopic composition of atmospheric carbon dioxide are present.

A further check on the altitude effect was possible because of two groups of samples having been collected from the same location with the exception that one group was collected on the continental divide in the mountains while the other was collected in the valley below. The location was the Sierra Madre Mountains in southern Wyoming with the Platte Valley below. Samples 103, 108, and 120 were collected in the valley bottom at 7000 ft while samples 107, 119, and 121 were collected on the continental divide at 9900 ft altitude. These two sets cover exactly the same range and the asters and the clover analyze the same.

Sample number 125 poses another problem. This is a sample of grass from southwestern Kansas and the analysis is far heavier than all the others. The area is in the Red Hills district, an arid region mantled by the Permian red beds which are salt and gypsum bearing. The soil is pedocalcic, concentrating calcium carbonate in the upper horizons, and in fact the water in this area is about the hardest water in the country. Water bearing calcium carbonate is drawn to the surface by capillary action where it evaporates depositing the carbonate in the soil. Wood and leaves from this area fell in the normal range, but it is clear that grass would be far more likely to pick up carbonate which would then increase the C^{13} content in the sample. However, this sample was treated with HCl to remove all carbonate and rerun, whereupon it gave an identical result. This shows that the sample has either utilized bicarbonate or carbonate ion directly in its photosynthesis, or that it has used carbon dioxide derived from the bicarbonate ion. The latter alternative is probably the case since evaporation of water at the surface would liberate CO_2 derived from carbonate which could easily be absorbed by grass. Mixing with air would cause the trees to show no effect. The other grass samples were also treated with HCl to make sure no carbonate was present. These all fall in the range of the other samples.

To shed more light on the carbon source of plants in contact with a calcium carbonate containing medium, it was decided to analyze some fresh water plants. Many of these plants deposit calcium carbonate around themselves because of the *p*H change when carbon dioxide is removed from the water during photosynthesis. Three fresh water plants showing varying amounts of calcium carbonate present were selected from the University Botany Department tanks and analyzed. One

* These samples also show almost identical differences in the percentage of carbon in the air dry sample as determined by combustion, the difference in carbon percentage between wood and needles being 3·7% for the former set and 3·5% for the latter, the needles being higher in each case. Further, the pine wood and needles (94) showing identical isotope ratios also show identical percentages of carbon. No other correlation with carbon percentage has been discovered though it has been looked for in all groups of samples analyzed.

sample was carbonate free, another had only a small amount, and the third had a great deal of carbonate. The analyses were as follows:

126. *Rhizoclonium* sp. $-22{\cdot}7^0/_{00}$
127. *Anacharis* sp. (*Elodea*) $-20{\cdot}1^0/_{00}$
128. *Cladophora* sp. $-13{\cdot}5^0/_{00}$

All these samples were treated with HCl so that the analyses represent the organic carbon present. *Rhizoclonium*, a green algae, showed no reaction with HCl, and a check analysis made without HCl treatment gave the same analysis so that the amount of carbonate that could have been present was very small. *Anacharis*, an angiosperm, possessed a small amount of carbonate. *Cladophora*, a green algae, possessed a great deal of carbonate and reacted vigorously with HCl. It is seen that *Rhizoclonium* falls in the range of the land plants, while the other two are heavier by progressive amounts.

Atmospheric carbon dioxide

Nier and Gulbransen [21] reported atmospheric carbon dioxide as being from 12 to $20^0/_{00}$ lighter than their carbonate samples, and Murphey and Nier [22] reported a value for air which would be about $-23^0/_{00}$ on the scale used here. These values have been discussed by several authors [22], [10], [1], who felt that the values were too high and probably represented contamination with carbon dioxide derived from the combustion of coal in cities. It is not possible to calculate the equilibrium isotopic difference between carbonate ion and air directly, since the partition function ratio of carbonate ion cannot be calculated with any certainty. The reason for this is that the equations for the vibrational frequencies require five constants for the determination of four frequencies if a quadratic expression for the potential energy is used, and the valence force and central force approximations give complex force constants [10]. Urey and Greiff [23] made a calculation for the exchange of carbon using estimated frequencies and obtained results close to those listed in Table 1. The values actually listed in Table 1 for exchange between carbon dioxide and carbonate ion were calculated by Urey [10] using the average of the values reported in the literature for the difference in C^{13} content between limestones and the atmosphere. Thus if the reported values for carbon were incorrect, the calculated equilibrium constants are also incorrect.

The method of obtaining the carbon dioxide for the analyses in the literature was that of pumping air through barium hydroxide solutions to precipitate barium carbonate. Unless all the carbon dioxide is retained by the solution in this method, there is a possibility of fractionating the isotopes because of the difference in mean molecular velocity between the two isotopic molecules. This fractionation was tested for by running air slowly through a glass trap cooled in liquid nitrogen and at the same time pumping air through barium hydroxide solution with a bicycle pump. The mass spectroscopic analyses were respectively $9{\cdot}1^0/_{00}$ and $-23{\cdot}1^0/_{00}$, or a difference of $14^0/_{00}$. The bicycle pump was calibrated for volume and it was found that only a 10% yield of carbon dioxide was obtained. Running air very slowly through a $Ba(OH)_2$ trap on a vacuum line gave an analysis of $-15{\cdot}3^0/_{00}$. Jars of $Ba(OH)_2$ set out in the open collected CO_2 which analyzed $25{\cdot}4^0/_{00}$, and another bicycle pump collection gave $-24{\cdot}5^0/_{00}$.

At this point the line shown in Fig. 2 was set up to be sure of getting all the carbon dioxide out of air. However, the analyses fell in the same range as those of samples obtained with glass traps cooled in liquid nitrogen. Five analyses have been made of Chicago air with the following results:

Wednesday/12 April 1950	$-8{\cdot}1‰$
Wednesday/19 April 1950	$-9{\cdot}1‰$
Sunday/21 May 1951	$-7{\cdot}4‰$
Thursday/24 May 1951	$-9{\cdot}9‰$
Sunday/17 June 1951	$-8{\cdot}2‰$

Yields were measured on the last three runs as they were made on the line shown in Fig. 2. They gave respectively 0·034%, 0·037%, and 0·034% CO_2 in air. The Sunday values represent a minimum of contamination by industrial combustion and show a smaller yield and more C^{13} as would be expected since the organic fuels are around $-25‰$. The observed variations are probably due to the factors of wind direction and amount of industrially derived CO_2 in the air. Since it is not known how much of a correction should be made for the addition to the atmosphere of these combustion products, it would seem reasonable to take $-7‰$ as a tentative value for atmospheric carbon dioxide until data for air over the oceans can be obtained. If this value then represents roughly (say $\pm 2‰$) the equilibrium constant between carbonate and carbon dioxide, the values in Table 1 are too high and as a first approximation we might decrease them by a factor of two. It is not worthwhile to recalculate the constants by Urey's method until better data can be obtained for ocean air and carbonate.

Distribution of the carbon isotopes within the system

Since the terrestrial plants are found to be lighter than atmospheric carbon dioxide by some $18‰$, we see that they carry on a separation of isotopes by some mechanism. We may ask if the observed separation can be explained by a physical or kinetic process, or if it is necessary to postulate some near-equilibrium biochemical mechanism operating during photosynthesis.

The passage of carbon dioxide from the atmosphere into a leaf has been discussed in detail by Rabinowitch [24], [25]. Diffusion rates through the stomata are extremely rapid due to the fact that diffusion through small pores becomes proportional to the diameter rather than the area of the pore. Since leaves absorb carbon dioxide in excess of normal solubility of the gas there must be a conversion of carbon dioxide to bicarbonate, which is accomplished by solid carbonates and a water soluble buffer, believed to be phosphate, which combine with water and carbon dioxide to form bicarbonate ions.

The fractionation of the carbon isotopes when carbon dioxide is absorbed by barium hydroxide is not the equilibrium thermodynamic distribution between the gas and aqueous phase, but is due to the greater velocity of diffusion of the lighter molecules through air together with the absence of a C^{13} enriched gas phase above the liquid because of mass transport and mixing by air currents. It is assumed that the ocean carbonate and atmospheric carbon dioxide are in isotopic equilibrium, and in fact such a fractionation should not occur in this system because there is no greater reservoir supplying the atmosphere. Carbon dioxide passes into a leaf by diffusion through the stomata into the substomatal cavities along a concentration

gradient. The diameters of the stomata are of the order of 10^{-3} cm, while the mean free path of carbon dioxide is approximately 5×10^{-6} cm, and thus separation due to diffusion through a porous barrier cannot take place. Nevertheless, diffusion through the air in the pores may cause some separation.

Since carbon dioxide collected by absorption in barium hydroxide falls just into the range of composition of terrestrial plants, the question arises as to whether the mechanisms of fractionation are essentially the same. The ratio of the number of molecules of two isotopic masses which will strike a unit area of a free surface is inversely proportional to the square roots of the molecular weights, and thus for pure carbon dioxide above a barium hydroxide solution the lighter isotope should be concentrated in the solution by a factor of $11^0/_{00}$ if no enriched gas phase is allowed to form. However, for diffusion through air the separation is dependent upon the ratio of the diffusion coefficients, which is given by the expression [31]

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{C_2 + C'}{C_1 + C'} \sqrt{\frac{M_1 + M'}{M_1 M'} \frac{M_2 M'}{M_2 + M'}}$$

where the subscripts 1 and 2 refer to the concentrations and molecular weights of the isotopic molecules, and the primed terms refer to air. This gives $D_{44}/D_{45} = 1{\cdot}0041$ or $4{\cdot}1^0/_{00}$ enrichment of the lighter isotope, whereas the measured value was $14^0/_{00}$ for carbon dioxide pumped through barium hydroxide solution. It appears that other factors such as the effects of surface films or differences in activation energies for passage through the surface layers may be important, and since we cannot adequately explain the fractionation performed by a barium hydroxide solution, we are not in a position to compare this fractionation directly with that performed by terrestrial plants. Time was not available for further study of this problem and it seems likely that no simple hypothesis will explain all the facts. The extent to which fractionation during photosynthesis and growth may occur is not known at all. Information discussed in a later section of this paper indicates that different plant compounds show a different isotopic composition, but we do not know what the effect of this will be on the total isotopic composition of a plant.

Fig. 3 shows that the marine plants also concentrate C^{12} with respect to atmospheric carbon dioxide, though to a smaller extent. This concentration of the lighter isotope indicates that the same fractionation mechanism is probably operative, since any effect caused by the presence of carbonate should result in an enrichment of C^{13}. This effect may be produced by (1) actual use of bicarbonate ion in photosynthesis, or (2) use of heavy carbon dioxide produced by the buffering action of the bicarbonate ions. Rabinowitch [24], [25] has given a detailed discussion of the evidence for utilization of bicarbonate ion in photosynthesis. The great majority of evidence favours the view that if the ions are used at all it is only in small proportion to the amount of carbon dioxide used. Although recent work has again brought this question up [26], [27], Rabinowitch concludes, "Pending further analysis concerning the role of carbonate ions . . . we will proceed on the old assumption that the rate of photosynthesis is primarily a function of the concentration of the molecular species CO_2 in the immediate surroundings of the cells, and that the main effect of the presence of HCO_3^- ions is to prevent this concentration from depletion during photo-synthesis".

The mechanism of the buffering action of bicarbonate ions is illustrated by the equation:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{++} + 2HCO_3.$$

Upon exhaustion of carbon dioxide by photosynthesis, the equilibrium shifts to the left and half the carbon in the bicarbonate ions which reassociate will replenish the CO_2 supply while the other half will be precipitated as $CaCO_3$. This is the mechanism by which an aquatic plant deposits calcium carbonate as it carries on photosynthesis. The slow diffusion rate of carbon dioxide in aqueous solution and subsequent exhaustion of carbon dioxide in the solution has long been recognized by plant experimentalists who make certain that the solution is well buffered by increasing the concentration of bicarbonate ion. This buffering action appears to be a logical cause for the enrichment in C^{13} of marine plants as compared to terrestrial plants. Upon removal of carbon dioxide from the surrounding water, the bicarbonate ions will release CO_2 which is heavy with respect to atmospheric carbon dioxide. The mean isotopic composition of this sub-system is that of the bicarbonate ions, and with approach to isotopic equilibrium the carbon dioxide will tend to be light and the precipitated calcium carbonate heavy with respect to this mean. Since the bicarbonate carbon is split equally between $CaCO_3$ and CO_2, the precipitated carbonate will be appreciably enriched in C^{13} over average carbonate which is equilibrated against the relatively much smaller amount of carbon dioxide in the atmosphere. Thus the plants absorb carbon dioxide enriched in C^{13} with respect to the atmosphere and precipitate carbonate enriched in C^{13} with respect to average carbonate, as indicated by the data in Table 4. The isotopic composition of organic carbon in marine plants will then be the result of a mixture of carbon from dissolved carbon dioxide and from bicarbonate ions and will fall in a range between the carbonates and the terrestrial plants. This mechanism explains the enrichment in C^{13} of the grass from S.W. Kansas (Table 8) and also the fact that the analyses of the fresh water plants showed that the more calcium carbonate a plant deposited around itself, the more enriched in C^{13} was the organic carbon of the plant. Variations in isotopic composition may be expected to occur depending upon how nearly isotopic equilibrium is approached between carbonate, bicarbonate ion, and carbon dioxide. This problem involves rate factors both of isotopic and chemical equilibration, and may have an important effect on the isotopic composition of carbon in the various compounds. These rate factors have been investigated by Urey and several coworkers [28], [29], [30], who have shown that the isotopic exchange of carbon proceeds by different reactions according to the pH of the solution. However, it is not known how these results apply to sea water where conditions are much different because of the many substances in solution. These exchange reactions are slow, but can be catalyzed by various substances such as the enzyme carbonic anhydrase which occurs in red blood cells. This enzyme has been reported to be present in marine algae, but it does not appear that the evidence is certain [25], [26].

V. Fossil Wood and Coal

Having surveyed present day organic carbon, we now turn to the fossil terrestrial carbon. The first group of specimens represents ancient trees ranging from about 2000 years ago back to the last glacial period and before. Table 9 lists the specimens,

Table 9. Isotopic composition of fossil wood

No.	*Sample and Location*	*Age in years*	δ ‰
129	Spruce, Alaska (505)	2300	−24·3
130	Wood, Illinois (364)	3500	−27·3
131	Cypress, Egypt (12)	4800	−22·4
132	Wood, Minnesota (497)	11300	−24·4
133	Spruce, Wisconsin (308)	11400	−25·6
134	Spruce, Wisconsin (536)	11400	−24·9
135	Wood, Missouri (385)	12100	−25·1
136	Wood, Alaska (301)	12600	−22·5
137	Cypress, S. Carolina (363)	>17000	−24·5
138	Wood, Illinois (466)	>17000	−25·2
139	White spruce, Minnesota (496)	>19000	−24·3
140	Wood, Ohio (508)	>17000	−22·5
141	Wood, Alaska (299)	>20000	−23·5
142	Wood, Illinois (510)	>20000	−24·9
143	Wood, Illinois (533)	>25000	−24·1
144	Wood, Illinois	—	−25·3
		Average	−24·4

their ages, and the isotopic composition. All but one of the samples were furnished by Dr. W. F. Libby, and the ages listed are those determined by him by radioactive C^{14} dating. The numbers in parentheses following the samples are Libby's sample numbers, and descriptions of the individual samples can be found listed by these numbers in the publications by Arnold and Libby [32] and Libby [33]. Sample 144 is a sample of wood from the Farmdale glacial stage, furnished by L. Horberg. Its age, by analogy, is comparable to that of No. 142 and 143. Several samples of this group showed carbonate contamination and were treated with dilute HCl prior to combustion.

The average of the sixteen samples is just 1‰ heavier than the average of modern wood samples. With the exception of No. 130, wood from a Lake Chicago deposit, the range extends from −22·4‰ to −25·6‰ which is just about the lower half of the range of modern wood samples. It appears that there is no correlation of isotopic composition with age of the sample.

It should be noted that the restricted range of the samples, if significant, cannot be accounted for by a difference in temperature, since the isotopic composition of atmospheric carbon dioxide should become lighter with a cooler mean temperature (Table 1). Most of these samples are undoubtedly representative of colder climatic conditions than prevail today. In particular, No. 139 is from the Peorian interglacial period which has been well documented geologically as having had a cool, moist, subarctic climate. The two Wisconsin samples are from the Two Creeks forest bed and grew during the interval between the Cary and Mankato substages of the Wisconsin glaciation when conditions were probably closely akin to those now prevailing in northern Minesota. Yet sample No. 131 from Egypt, the heaviest specimen found, probably grew during the so-called Climatic Optimum when the climate reached a maximum of warmth and dryness.

Table 10 gives the analyses of fifteen coal samples ranging in age from Pennsylvanian to Pleistocene, and the average value weighted by including the average

Table 10. Isotopic composition of coal

No.	*Sample*	*Age*	*Location*	δ ‰
191	Peat	Pleistocene	Ontario	−27·2
192	Lignite	Tertiary	Germany	−26·3
193	Cannel Coal	Pennsylvanian	Kentucky	−26·1
194	Lignite	Tertiary	Iceland	−25·9
195	Anthracite	Cretaceous	Colorado	−25·6
196	Anthracite	Pennsylvanian	Pennsylvania	−24·2
197	Bituminous	Pennsylvanian	Pennsylvania	−24·1
198	Lignite	Paleocene	N. Dakota	−23·6
199	Lignite	Paleocene	N. Dakota	−23·4
200	Lignite	Paleocene	N. Dakota	−23·4
201	Bituminous	Pennsylvanian	Virginia	−23·5
202	Wealden Coal	L. Cretaceous	Sweden	−23·3
304	Boghead Coal	Pennsylvanian	Illinois	−22·9
203	Graphitic Anthracite	Pennsylvanian	Rhode Island	−22·4
204	Lignite	Tertiary	Saxony	−21·6
			Weighted average	−24·2

of the three N. Dakota samples as one sample. These three samples are from the Tongue River member of the Fort Union formation and are from three different counties. Samples 198 and 200 were taken from mines about 125 miles apart. Within the precision of measurement there is no difference in isotopic composition, a rather surprising example of uniformity. Evidently the source material of the coal and the environmental conditions of deposition were extremely uniform over large areas.

Sample No. 304 represents a type of boghead coal occurring in the Tradewater group of the Pennsylvanian of Fulton County, Illinois. It is not a true boghead coal as it contains a large proportion of anthraxylon. The coal has recently been described by Kosanke [34] who discovered the bed and kindly furnished a sample for analysis. It contains the algal remains, typical of boghead coal, derived from algal colonies growing on the top of the peat bog under fresh water conditions. The isotopic composition of the sample falls within the ranges of coal and modern terrestrial plants.

These samples were tested as usual for carbonate contamination which was removed by HCl. It is apparent from the results that alteration to coal has little effect on the isotopic composition of wood. The samples range up to the Pleistocene where the fossil wood samples begin, and thus it appears quite reasonable to assume they were derived from wood of essentially the same range of isotopic composition as present day wood. The average of the samples is just 1‰ heavier than the average of modern wood specimens and is the same as the average of the fossil wood samples, while the ranges of the three groups are practically the same. There is no correlation with age, another indication that the isotopic composition of surface carbon has not changed appreciably since the Paleozoic. There seems to be no correlation between isotopic composition and degree of coalification, since bituminous coal and anthracite from Pennsylvania show no difference. In this respect it would be interesting to analyze specimens grading into the graphitic anthracite from lower ranking coals. It appears, however, that variations in coal samples are mainly due to variations in source material.

VI. Sedimentary Organic Carbon

Fig. 3 shows that the carbon found in sedimentary rocks is in general extremely light, and that petroleum, generally believed to be derived from marine organisms, is also very light. It is evident that these rocks contain carbon greatly enriched in C^{12} over present living marine organisms, and though in some cases this may be the result of contamination with terrestrially derived carbon, many of the samples are even lighter than the land plants. The lack of a trend of isotopic composition with age in limestones, fossil wood, and coal, is strong indication that the isotope ratio of surface terrestrial carbon has not changed much since the beginning of the Paleozoic. Thus we have good reason to believe that the marine plants and animals of the ancient seas had an isotopic composition similar to those of the present, and it therefore appears that there is some difference in the processes leading to the formation of coal and oil such that coal retains the isotopic composition of its source material virtually unaltered while petroleum ends up with a greatly changed isotope ratio. Further, it appears that the carbon in black shales may undergo alteration in a manner similar to petroleum. Table 11 presents the results of the analyses of the various sediments and of three petroleum samples. All carbonate bearing specimens were treated with HCl before combustion.

Table 11. Isotopic composition of sedimentary carbon

No.	*Sample*	*Age*	*Location*	δ ‰
205	*Cyrtograptus* shale	Silurian	Missouri	−30·8
206	Upper shale	Huronian	Canada	−30·7
207	Green River shale	Eocene	Colorado	−30·0
208	Middle shale	Huronian	Canada	−29·2
209	Oil shale	Unknown	Tasmania	−29·2
210	Bituminous shale	Devonian	New York	−29·2
211	Alunskifer	L. Cambrian	Norway	−28·9
212	Alunskifer	L. Cambrian	Norway	−28·3
213	Michigamme slate	Huronian	Michigan	−28·5
214	Black shale	Pennsylvanian	Illinois	−27·0
215	Black shale	Pennsylvanian	Illinois	−26·1
216	Carbonaceous shale	Pennsylvanian	Pennsylvania	−18·0
217-28	Organic mud	Recent	Florida	−14·0*
229	Metamorphic chalk	Cretaceous	Palestine	− 9·0
230	Crude oil		Pennsylvania	−29·4
231	Residual tar		Illinois	−29·2
232	Crude oil		California	−23·0

* Average value.

In an attempt to trace this alteration a series of samples of recent organic mud deposited around Lignum Vitae Island in the Florida Keys was analyzed. These samples were collected by Dr. C. Emiliani who will published a discussion of the samples at a future date. Twelve samples were taken around the island in water ranging from several inches to several feet in depth and over both rocky and muddy bottom areas. It was thought if alteration of isotopic composition was occurring, such a change might be correlated with a change in the percentage of carbon in the organic fraction of the mud as the material decayed. Accordingly the isotopic composition of

organic carbon was plotted against the percentage of carbon in the fraction remaining after removal of carbonate by HCl treatment. Since a non-combustible residue was always present which consisted for the most part of quartz but may also have contained some metallic compounds derived from the organisms, the analyses were plotted against the carbon percentage of the acid treatment residue calculated both including and excluding this non-combustible residue. The results gave in both cases a complete scatter diagram and no correlation was possible. Eight of the samples fell in the narrow range from $-10{\cdot}8‰$ to $-12{\cdot}7‰$ which fits nicely with the range determined for plants and animals from Long Key, Florida. Four samples gave analyses of $-14{\cdot}3‰$, $-16{\cdot}6‰$, $-21{\cdot}9‰$, and $-22{\cdot}6‰$. These samples were entirely uncorrelated with differences in carbon percentage, and it seems quite probable that these variations are due to contamination by debris from terrestrial plants which grow on the island. The percentage of carbon in the organic fraction including the non-combustible residue ranged from 25·5 to 49·6 with an average of 36·1; excluding the non-combustible residue the range was 46·0 to 53·1 with an average of 49·2%.

These samples do not tell us the effect on the carbon of extreme reducing conditions such as are believed to be present during the formation of black shales. They represent perhaps the average incorporation of organic material into a limestone or shale accumulating in shallow water. In this connection we have two other similar samples. No. 229 is a sample from the Upper Cretaceous Maestrichian chalk of the Eastern Nazareth Mountains, Palestine, furnished by H. Lowenstam and described by him (personal communication) as having been contact metamorphosed by a small basalt plug. The sample is black with carbon fixed in the rock from the organic material present. This sample falls in the lower range for marine carbon indicating that its isotopic composition has not been altered much. Sample 216, from Green Co., Pennsylvania, is also fairly heavy, though it falls at the upper limit of the marine organic carbon range. This shale is probably non-marine and is seen in the hand specimen to contain fragments of terrestrial plants. The analysis of the sample probably reflects a mixture of carbon derived from terrestrial plants and fresh-water carbonate precipitating algae.

The remaining samples are all very light and represent a group of black shales and schists, oil shales, and bituminous and graptolitic shales. The two Pennsylvanian black shales (No. 214 and 215) are samples of the black shale overlying coal No. 5, from Springfield, Illinois, and Logan County, Illinois, respectively, and are both of marine origin as shown by the fossils they contain*. They are both heavier than the rest of the group, perhaps because they contain some coaly material. Sample No. 205 is from the Moccasin Springs formation at Cape Girardeau, Missouri. Samples 206 and 208, of Huronian age, are respectively the Upper shale lying above, and the Middle shale lying below, the Iron Formation of the Knob Lake area, Quebec-Labrador, Canada. Samples 211 and 212 are from the carbonaceous schist formation at Oslo, Norway. Number 211 contained no carbonate, while No. 212 had a considerable amount of carbonate. No. 213 is a sample of the Michigamme slate from the Crystal Falls area in upper Michigan. There is a striking similarity between the isotopic composition of black shales, oil shales, and petroleum itself, which may represent the result of similar depositional conditions.

* J. M. Weller, personal communication.

It should be noted that it is inherently possible for the physical processes of migration and fractional distillation to be a contributing factor to the difference in isotopic composition of petroleum from its source material if different fractions of petroleum tend to concentrate the isotopes differentially. Accordingly three quite different samples of petroleum were analyzed. No. 230 is a crude oil occurring in the Devonian rocks of Titusville, Pennsylvania, and is an extremely light oil typical of the Pennsylvania oils. No. 231 is a sample of a heavy black tarry residue of the petroleum which once filled a coral reef at Thornton Quarry in Chicago (H. LOWENSTAM, personal communication; sample furnished by him). This tar was left behind as the oil escaped and we should expect that if petroleum is light because of the above mentioned physical effects, this sample should be heavy. However, it is identical in isotopic composition with the Pennsylvania oil.

WEST [35] determined the C^{12}/C^{13} ratio in both the propane and n-butane fractions of thirty-four samples of petroleum from two Kansas oil fields. These fractions were separated by fractional distillation, and the averages of the two groups were identical. Thus, the available evidence indicates that such effects do not play a part in the enrichment of C^{12} in petroleum and that some aspect of the environment of formation is important. Sample No. 232 is a heavy black oil from the Upper Pliocene Tulare horizon of the South Belridge Field in the San Joaquin Valley, California, one of the youngest producing horizons known. The analysis is distinctly heavier than the other two, indicating perhaps that there is a time effect in the process enriching the lighter isotope in the oils.

Indications are, then, that environmental conditions during and after the accumulation of organic material are responsible for the different courses taken by the coals on one hand and the black shales and oil shales on the other hand. This is possible if specific organic compounds concentrate the isotopes differentially and then are differentially attacked during decomposition. The actual processes by which coal and oil have been formed are the subject of a vast literature in which there is much disagreement and there is no intention of going into the subject here. Complete discussion can be found in the texts by PETTIJOHN [14], TWENHOFEL [18], and RANKAMA and SAHAMA [36]. However, the following facts are generally agreed on: (1) that coal, oil, and the black shales are all accumulated under reducing conditions which in the case of coal inhibit the action of microorganisms because of the presence of organic acids, (2) that waxes, resins, fats, and oils are much less easily decomposed than other organic compounds, (3) coals have undergone much less total decomposition than petroleum, (4) aquatic plankton, algae, crustacea, etc., contain more fats, oils, and waxes than terrestrial plants and therefore the resulting decomposition products become enriched in fatty substances [36]. It is clear that if fats, oils, and waxes can be shown to enrich C^{12} over the more easily decomposed substances we have a mechanism for explaining the observed isotopic distribution. Such evidence actually exists, as shown by the work of R. O. BELKENGREN (cited by MURPHEY [37]) who found that fats reject C^{13} more than any other substance encountered and that plant fats were about 1% lower in C^{13} content than cellulose. Moreover, waxy material tends to concentrate in the leaves of terrestrial plants, which we have seen are generally somewhat enriched in C^{12} with respect to their associated wood. It may be, then, that the enrichment of petroleum in C^{12} is due to the concentration of compounds containing carbon derived to a great extent from the fats and oils

present in the source material, such a concentration not taking place in the formation of coal.

According to this hypothesis we should expect that methane derived from decomposition of marine organisms under reducing conditions should be just a little enriched in C^{13} with respect to the isotopic composition of the organisms. Two samples of carbon derived from atmospheric methane collected during commercial liquefaction of air were furnished by Dr. W. F. Libby for analysis. Since 80 to 90% of living matter is in the ocean [25] the bulk of this methane is probably derived from marine organic matter. The analyses of the two samples are as follows:

233. U.S. Methane* $-10{\cdot}7^{\circ}/_{00}$
234. British Methane** $-41{\cdot}3^{\circ}/_{00}$

The large difference between the samples is surprising and check combustions and analyses were made on each with identical results. However, Dr. Libby informed the writer that the British sample was believed by the company which furnished the sample to have been contaminated with petroleum products during the process of extraction. Libby found that while the U.S. sample showed a C^{14} activity entirely characteristic of living biological material, the British sample did indeed show an apparent contamination with a "dead" substance such as petroleum. Since the C^{13}/C^{12} ratio of this sample is so light it appears quite probable that this is the case. The U.S. sample lies in the range of marine organic carbon, and is slightly heavier than the mean. Though this analysis is quite reasonable, it should be noted that some fractionation may have been introduced during the various steps of obtaining carbon from the methane.

VII. Igneous Rocks, Graphite, and Diamonds

Igneous rocks

Table 12 presents the results obtained from the analysis of a group of igneous rocks. These samples were crushed in a stainless steel mortar to which a thick chrome plating was applied in order to reduce mortar contamination. A blank of *Pyrex* glass crushed and powdered with much grinding yielded a maximum percentage

Table 12. Isotopic composition of carbon in igneous rocks

No.	*Sample*	*Location*	% C	δ ‰
235	Olivine Basalt [38]	Hawaiian Islands	0·014	−24·8
236	Olivine Basalt [39]	Hawaiian Islands	0·008	−25·4
237	Andesite [40]	Hawaiian Islands	0·030	−24·8
238	Basaltic Andesite [41]	Hawaiian Islands	0·016	−25·2
239	Melilite-nepheline basalt [42]	Hawaiian Islands	—	−26·0
240	Trachyte [43]	Hawaiian Islands	—	−19·0
241	Kimberlite	Transvaal, S. Africa	—	−23·8
242	Columbia River Basalt	Picture Gorge, Ore.	0·073	−24·3†
252	Native Iron	Disco Island, Greenland	1·93	−24·3†
255	Native Iron	Kaersut, Greenland	0·13	−20·9†
257	Basalt	Kaersut, Greenland	—	−21·8†

† Average of series.

* *Linde Co.*, Tonawanda, N.Y.
** *British Oxygen Co.*, London.

of carbon of 6×10^{-4}% upon combustion. Samples were powdered and tested with HCl for carbonate, and those found to contain carbonate were treated with the acid and washed in the centrifuge until neutral. Samples of the dried powders averaging around 5–7 g were then combusted for times ranging from 2–18 hrs at temperatures of 900–950° C.

A series of six analyses of Columbia River Basalt samples gave results ranging from $-23{\cdot}4$ to $-25{\cdot}1‰$. These samples were from different outcrops and thus the variation may be real. Recombustion of previously combusted samples yielded no further carbon dioxide, and a check combustion in which the sample was mixed with ignited lead chromate showed no increase in yield; thus it appears that total yields were obtained. However, it was found that HCl treatment reduced the yield of carbon to one-third, with no change in analysis. This decreased yield is probably not due to carbonate removal but to loss of carbon in the centrifuge, as is observed with graphite samples. The carbon percentage listed for Columbia River Basalt is the determination made on one untreated sample. In all cases of rocks in which carbonate was present, no carbon percentage is listed.

Only two of the Hawaiian samples contained carbonate. One of these, No. 240, was run both with and without acid treatment, and the analysis after acid treatment was $2‰$ lighter showing that in this case carbonate enriched in C^{13} was removed from the sample. The figures in brackets in the sample column refer to the references in which chemical analyses and descriptions of these Hawaiian Island samples are to be found. These analyses show a most surprising apparent correlation between FeO content and isotopic composition. The analyses and the corresponding FeO percentage in the rock are as follows:

240.	$-19{\cdot}0‰$	2·40 %
237.	$-24{\cdot}8‰$	5·48 %
235.	$-24{\cdot}8‰$	6·58 %
238.	$-25{\cdot}2‰$	7·16 %
236.	$-25{\cdot}4‰$	9·02 %
239.	$-26{\cdot}0‰$	10·66 %

No. 240 is the trachyte sample, the most siliceous rock occurring in the islands, and certainly an anomalous phase. Excepting it, the isotopic differences are small, and thus many more analyses are necessary to establish this relationship.

The carbon in these igneous rocks lies generally in the range of terrestrial organic carbon, and may represent contamination of the lavas by organic material derived from coal or soil, or deposition of humic material by ground water. Nevertheless, the possibility of primary carbon cannot be ruled out. Chamberlin [44] analyzed quantitatively the gases obtained by heating a great many rocks in vacuum, and found that CO_2, CO, CH_4, H_2, H_2S, and N_2 were present in varying percentages. The proportions of the water gases will of course vary with the degree of equilibrium established during the extraction and with the FeO content, and thus the analyses yield no information as to the state of the carbon in the rocks. Chamberlin did show that the gases were not present in cavities, as they could not be liberated by crushing alone. It is interesting to note that the percentages of carbon obtained by Chamberlin are quite similar to those found in this work. He gives the volume of gas produced per unit volume of rock, and assuming a density of 3 for basalt,

his analyses recalculate to 0·10% carbon in Disco Island Basalt, and 0·014% carbon in basalt from Kilauea, Hawaii.

The samples of native iron in Table 12 are from the Disco Island Basalt of Greenland in which masses of iron up to twenty tons in weight are found. This iron also occurs disseminated through the rock and is thus undoubtedly of terrestrial origin. Smith [45] made a great many chemical analyses of the iron in its different occurrences and found that the percentage of nickel in the iron varied from 1–2·6% in most specimens, but rose to 6·5% in some extremely malleable specimens. The iron samples exhibit Widmannstätten figures when etched. Other authors have confirmed that the nickel content averages around 2·5% [46], [47]. This is a great enrichment over the amount of nickel in average igneous rocks. The ratio of iron to nickel calculated from Smith's figures ranges from 14 to 45. Using the figures of Goldschmidt for the average amount of nickel in gabbros and those of Daly for the iron (both cited by Rankama and Sahama [36]), we get a ratio of 560.

The Disco Island samples here analyzed are from a large piece of iron occurring in the basalt on Disco Island, Ovifak, Greenland. The Kaersut iron is from Kaersut on the neighboring peninsula of Nugsuaks, and consists of small irregular globules of iron, several mm in diameter, disseminated through basalt*. As shown in Table 12, the percentage of carbon in this iron is much less than in Disco Island iron. Chemical analyses of two combusted samples made here by A. Uchiyama show nickel percentages of 3·50 and 3·41 in the pure iron. Specific gravity determinations on pieces of this specimen averaged 3·50, and the specimen is thus calculated to be 24% iron by weight.

The iron in the basalt is generally assumed to have resulted from reduction by lignites through which it has passed [48], though the high nickel content is difficult to explain on this basis. The carbon from these samples falls into the range of coal and wood, and thus appears to have been derived from surface organic matter. Nevertheless we cannot use this as evidence for the reduction theory, since the other igneous rocks analyzed contain carbon of like composition and the source of this carbon is not known. Further, if the Disco Island iron has ascended from the depths as such, it would have picked up surface carbon from the lignites anyway, and given the same analysis.

The analyses of carbon in native iron were found to vary with the length of the combustion run, and in Disco Island iron the analyses ranged from $-25{\cdot}7^0/_{00}$ to $22{\cdot}8^0/_{00}$, as the combustion time was varied from 1·5 to 17·5 hrs. Two samples of Kaersut iron combusted 5 hrs and 12 hrs agreed, but a sample combusted 18 hrs was heavier by $0{\cdot}6^0/_{00}$. However, samples of the basalt separated from the Kaersut iron, and combusted 4 and 11 hrs, agreed perfectly. The iron samples were fairly coarse to prevent contamination from drilling and sawing, and it appears likely that the variation may be due to the presence of different phases of carbon with different isotopic composition, which do not combust with equal facility. Such phases may be iron carbide, carbon in solid solution, and graphite**. This problem reflects directly on the determination of the carbon isotope ratio in meteorites, since iron meteorites contain these phases.

* National Museum specimen number 53479; their gift.

** Chamberlin [44] states that iron carbide occurs in Disco Island iron.

Accordingly samples of graphite and iron carbide from the Canyon Diablo meteorite were analyzed to see if a difference could be observed. The results were as follows:

259. Graphite — 6·3‰
260. Cohenite —17·9‰.

The graphite was taken from a troilite nodule as a one gram lump, and three analyses checked. The iron carbide sample, obtained from C. PATTERSON and H. BROWN, was taken from a residue obtained by dissolving a slab of iron in dilute HCl, and contained some iron phosphide. Three analyses were made which checked to 0·4‰ with the combustion time ranging from three to twelve hours. The carbon yields showed a range of 1%, and both yield and isotopic analysis varied regularly with time, the analysis becoming heavier with time as in the Disco iron.

Thus it appears that fractionation of carbon between various phases in iron can be observed, and analyses of carbon in meteorites will not be significant until this factor is taken into account. There is an intriguing possibility of perhaps determining relative meteoritic temperatures by this method. Time and equipment were not available to pursue this problem further; it is hoped to return to it in the future.

Graphites

The analyses of graphites cover almost the entire range of observed variations in the carbon isotope ratio. The interpretation of these results suffers from the serious handicap imposed by the inability to calculate the exchange equilibrium constant between graphite and other compounds, as previously noted. Table 13 lists the

Table 13. Isotopic composition of graphites

No.	*Occurrence*	*Location*	δ ‰
261	Schist	Laramie Range, Wyo.	—35·5
262	Schist	Laramie Range, Wyo.	—31·8
263	Schist	Laramie Range, Wyo.	—26·2
264	Schist	Laramie Range, Wyo.	—24·8
265	Schist	Trelen, Senja, Norway	—24·6
266	Schist	Jennestad, Troms, Norway	—23·0
267	Schist	Skaland, Senja, Norway	—21·8
268	Gneiss	Vegardshei, Risor, Norway	—19·7
269	Pegmatite	Lewiston, Maine	—12·6
270	Schist	Laramie Range, Wyo.	— 9·8
271	Pegmatite	Bleiklia, Bamle, Norway	— 9·7
272	Gneiss	Ceylon	— 8·1
273	Pegmatite	Montana	— 7·8
274	Gneiss veins	Montana	— 6·3
275	Marble	Montana	— 2·7

results obtained on fifteen samples, together with the type of occurrence and general location. No difficulty was experienced in obtaining checks within the desired precision, and all carbonate bearing samples were treated with HCl prior to combustion.

Samples 261–264, and 270, are from various graphitic schists occurring in the Laramie Range in eastern Wyoming, collected by W. H. NEWHOUSE and G. DE VORE (detailed locations given in original dissertation). They are all of Pre-Cambrian age.

Samples 265–268, and 271, are a series of Norwegian samples furnished by H. Ramberg. The Senja and Troms samples are Late Silurian, while the Risor and Bamle samples are Pre-Cambrian. The Ceylon graphite, No. 272, represents extremely extensive graphite development, the mineral occurring in large masses and veins of almost pure graphite, in pegmatite veins, and in dissemenated scales, in the acid crystalline rocks of Ceylon which are regarded as an extremely metamorphosed series of Archean sediments. These occurrences have been well described by Wadia [49]. The Montana samples, furnished by F. C. Armstrong, are from the Pre-Cambrian Cherry Creek formation, taken from Crystal Graphite Mine in Beaverhead County. No. 273 is graphite from a quartz-feldspar pegmatite in the gneiss about 25 ft underground. No. 274 is coarsely crystalline vein graphite from an epithermal vein about 100 ft underground. Dr. Armstrong states that no contemporaneous calcite is known to be associated with these vein deposits. No. 275 is graphite in marble from the surface, and is not extensive in occurrence.

There is a distinct tendency for the graphitic schists to be light with respect to graphites in gneisses, pegmatites, and veins, and it is indeed tempting to conclude that the one type represents organically derived carbon while the heavier graphites have been formed from limestones. Thus Rankama [1] presented a set of analyses of graphitic and carbonaceous schists, all but one of which fell in a range including, but somewhat heavier than, the range of organic material. He discussed the geologic setting of the samples and concluded that the final proof of organic origin could not be deduced from geologic evidence, but that the similarity of the isotopic composition of the rock samples and the organic carbon settled the question and showed that they were of organic origin. He thus concluded that certain carbonaceous accumulations were established as genuine Archean fossils: *Corycium enigmaticum* Sederholm. Wickman and von Ubisch [50] also stated that the isotopic composition of graphite derived from carbonate carbon should be close to that of the carbonate, and greatly different from graphite derived from organic matter. Therefore they were able to conclude that graphite from the Arenville series of New York was not of organic origin.

Nevertheless, we should be hesitant in accepting such conclusions. While they may be perfectly valid, the chemical evidence is not sufficient to justify them. Two points should be noted. First, many light graphite samples lie above the range of present day marine organic carbon and some are even lighter than terrestrial organic carbon. Thus, unless the mean isotopic composition of surface carbon has changed with time, the graphite carbon, if organically derived, is not representative of its source but has been altered in the same way that black shale and petroleum carbon appear to have been changed. Secondly, and more important, it has been tacitly assumed that it is not possible to derive light graphite from heavy carbonate, nor heavy graphite from light organic carbon. Without a knowledge of the fractionation factors between these various compounds at the temperatures postulated for graphite formation, it is impossible to make such an assumption. We have seen that it has proved impossible to date to calculate these factors. Moreover, even if such calculations (or measurements) can be made, we have no assurance that such processes took place under equilibrium conditions; in fact, we do not even know what compounds were involved in the formation of graphite. It is clear that it is quite unsafe to postulate the source of a graphite deposit on the basis of its isotopic

composition, and in fact quite the opposite should be done: namely, we should attempt to gain knowledge of the isotopic fractionation from the available geologic evidence.

Unfortunately, the geologic evidence is not decisive. Many large graphite deposits have been assumed to be of organic origin on the basis of the association with recrystallized sediments, the size of the deposits, and the apparent lack of any other large scale mechanism. However, many other theories have been suggested. WADIA [49] noted that the large vein deposits of Ceylon graphite are generally associated with limestone masses, and concluded that they were derived from the conversion of limestone to calcium and magnesium silicates during intense metamorphism and magmatic intrusion. He suggested that CO_2 was either dissociated or reduced by hydrogen, a mechanism that has been postulated in many cases of graphite-limestone association. The difficulty with this theory is the decomposition of CO_2, which must go to C, CO, or CH_4. Equilibrium constants for the equations representing the possibilities are [51]:

$$CO_2 = C + O_2 \qquad K_{1000^\circ K} = 2 \times 10^{-21}$$
$$CO_2 = CO + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad K_{1000^\circ K} = 6 \times 10^{-11}$$
$$CO_2 + 2H_2O = CH_4 + 2O_2 \qquad K_{1000^\circ K} = 1{\cdot}4 \times 10^{-42}$$

with all equilibrium constants decreasing below this temperature. Thus CO_2 is stable over the whole range of metamorphism unless some reducing element is present. Both hydrogen and free iron will reduce CO_2, but the sediments do not contain free iron and if hydrogen is postulated to come from organic matter, then the carbon can also be derived from organic matter. It is of course possible that in some cases juvenile hydrogen rising from the depths may have reduced the carbon.

It seems likely that most graphite deposits are derived from both carbonate and organic matter. Organic carbon will react with both water and carbon dioxide at metamorphic temperatures, and reactions involving C, CO, CO_2, CH_4, H_2O, and H_2 will take place. The isotopic composition of the resultant graphite will be dependent upon the temperature, the degree to which the various equilibria obtain, and on the relative amounts of carbon derived from organic matter and calcium carbonate. Wide variations in isotopic composition, such as are observed, are certainly to be expected. In some instances the carbon may be almost entirely derived from organic carbon and may never have been volatilized; in other cases a great deal of exchange with and addition of carbonate may have taken place. But whatever the mechanism, it appears very doubtful that isotopic abundance data will cast much light on the formation of graphites. We should rather hope that increasing geologic knowledge of the processes involved will help to interpret the isotopic data.

Diamonds

Six small octahedral diamonds from the Kimberley mines in South Africa were analyzed with the following results:

276. $-2{\cdot}4‰$
277. $-2{\cdot}5‰$
278. $-2{\cdot}7‰$
279. $-3{\cdot}5‰$
280. $-4{\cdot}4‰$
281. $-4{\cdot}7‰$

No information is available as to geographical and other relations between the specimens. One hundred per cent yields were obtained in each combustion and it appears that the variation is real.

Diamonds have often been assumed to be of deep seated igneous origin because of the high pressures at which diamond becomes the stable form of carbon: 18000 atm at 400° K and 36000 atm at 1000° K [51]. The South Africa diamonds are found in kimberlite, a serpentinized peridotite consisting of fragments of many types of rocks embedded in a ground mass of serpentine and serpentinized olivine. These rocks occur in steep funnel shaped pipes which break through and include fragments of shales, quartzites, granites, and other rocks. Williams [52] has given a complete summary of the vast amount of data and the many arguments over the method of emplacement of the rock and the actual source of the diamonds. He believed that the kimberlite ascended as an olivine-phlogopite magma, carrying "transported" masses of pyroxene, olivine, and garnet, and derived from an underlying peridotite magma in which the diamonds had originally crystallized. Since then both field relations and experimental evidence (Bowen and Tuttle [53]) have shown that peridotite or serpentine magmas cannot exist as such in the upper levels of the crust, and that such olivine rich bodies have been intruded at temperatures of around 500° C, perhaps as crystalline masses lubricated by some interstitial liquid.

Theories opposed to the igneous origin of diamonds have generally held that they were formed during the process of intrusion under high shearing stress from carbon present in sediments such as the highly carbonaceous Karroo black shales which surround many of the S. African deposits. We may ask if the isotopic data can be used as evidence for or against such theories. Clearly the diamonds are markedly divergent from the range of organic carbon. However, it is possible that such reactions as

$$2CO \quad C + CO_2$$

or

$$CO + H_2 \quad C + H_2O$$

may have been involved; both these equilibria favor the dissociation of CO over the range of temperature in which the kimberlites were probably intruded. If we can assume that the carbon was deposited as diamond rather than graphite then we can use the fractionation factors listed in Table 1. The difference between the isotopic composition of diamonds and black shales is about $24‰$, which would indicate a temperature, assuming equilibrium, of about 500° K. Since we do not know how good the calculations actually are, the agreement with the estimated temperature is at least good enough so that the isotopic data do not throw any weight against the mechanism. The interaction of calcium carbonate and organic carbon discussed in connection with the graphites would apply here also.

It is interesting to note that sample No. 241 in Table 12, a kimberlite from the Transvaal, gave an analysis entirely similar to the other igneous rocks. This sample contained no diamonds. Whether the carbon in this and the other igneous rocks represents true igneous carbon or merely contamination with surface organic matter we are not in a position to say.

Nevertheless, it is possible to ask if either the C^{13} enriched diamonds or the C^{12} enriched igneous rocks can represent a reasonable value for the mean carbon isotope ratio of the earth. Wickman [54] calculated the ratio of oxidized to reduced carbon

in the sediments using a corrected value for the isotopic composition of diamond obtained by NIER and GULBRANSEN [21] as the value for the mean carbon ratio of the earth. KAMEN [55] made such a calculation using as a mean the average of the values obtained by NIER and GULBRANSEN for Ceylon graphite, a meteorite, and a diamond. From the geological viewpoint it is clear that there is no justification for the use of these values. We have an entire lack of evidence that diamonds or graphites should have been formed from primeval terrestrial carbon at all, let alone with no fractionation of the isotopes during their formation. A similar statement applies to the calcites labeled as igneous by RANKAMA [1] citing MURPHEY'S work. HUTCHINSON [56] has correctly reversed the procedure and used the estimates of the amounts of carbon in the various sediments to calculate this mean value. From the data of MURPHEY [37] and RANKAMA [1], he was able to show that the meteoritic mean could not apply to the original material of the accessible lithosphere and of the biosphere. However, as noted below, he erred in the conclusion he drew from his calculations.

This calculation is based on the fact that the amount of reduced carbon which has been incorporated into the shales and the amount of oxidized carbon in the limestones must be in the inverse ratio of the deviation of the isotopic ratio of the reduced carbon from the terrestrial surface mean to the deviation of the isotopic ratio of the oxidized carbon from the terrestrial surface mean *. (The rest of the carbon on the earth is negligible compared to these vast reservoirs.) These amounts of carbon have been calculated in various ways from both geochemical data and stratigraphic measurements, and it is clear that we can place more reliance on them than on any arbitrarily chosen mean. Following HUTCHINSON then, we use the two sets of estimates of KUENEN [57] and CLARKE [48] for the proportions of the sediments comprised by shales and limestones, and the figures of CLARKE [48] for the percentages of carbon therein, and use values from this work of $-0{\cdot}2‰$ for the isotopic composition of the average limestone and $29{\cdot}2‰$ (rough weighted average) for that of the average shale.

We then obtain for KUENEN'S estimate of 15 % limestones and 65 % shales, a mean of $7{\cdot}0‰$ on our scale. For CLARKE'S estimate of 5 % limestones and 80 % shales, we obtain a mean of $-15{\cdot}6‰$. KUENEN'S limestone percentage represents an extreme estimate, and HUTCHINSON feels that the more usual figure given by CLARKE may be a little low. The true value should lie between these figures, perhaps around $12‰$.

* The exact general relationship is:

$$R_M = \frac{N_A\left(\frac{R_A}{R_A+1}\right) + N_B\left(\frac{R_B}{R_B+1}\right)}{\frac{N_A}{R_A+1} + \frac{N_B}{R_B+1}}$$

where R_M is the mean isotopic ratio of the element in the system considered, R_A and R_B are the isotopic ratios of the element in compounds A and B, and N_A and N_B are the number of atoms of the element in compounds A and B respectively. From this one derives the relationship expressed in the text by substituting $R_B = R_A + \delta$ and expanding in terms of δ. Neglecting second order terms in δ, one finally obtains:

$$\frac{N_A}{N_B} = -\frac{(R_B - R_M)}{(R_A - R_M)}$$

which is valid for small differences in isotopic composition. Thus for hydrogen one should use the exact expression.

The isotopic composition of S. African diamonds appears to be clearly divergent from the terrestrial surface mean and is enriched in C^{13} with respect to it. Moreover, the igneous rock carbon is also divergent and enriched in C^{12} with respect to the mean. Thus it appears that we are unable to point to any carbon deposits as representing the original isotopic composition of surface terrestrial carbon. If the diamonds are actually representative of the original terrestrial mean, then the carbon in the deep interior of the earth must be enriched in C^{13} with respect to the diamonds by an amount depending on the relative proportions of carbon in the interior and on the surface. On the other hand, if the diamonds are representative of deep seated carbon, then the original terrestrial mean lies somewhere between the diamonds and the surface mean, its exact value depending on the amounts of carbon in the two habitats. In either case the surface would have been enriched in C^{12} with respect to the interior at some early time.

The Canyon Diablo meteorite graphite is heavier than our surface mean while the iron carbide is lighter. The Canyon Diablo value reported by Murphey [37] would be about $-7^0/_{00}$ on the scale used here (from comparisons of Solenhofen limestone) while the graphite value reported here was $-6{\cdot}3^0/_{00}$; a fairly good check. Murphey's average value for meteorites is then $-22^0/_{00}$ on this scale. The average value found by Trofimov [58] for thirty-nine meteorites (26 stones, 10 irons, and 3 pallasites) would be about $-15{\cdot}5^0/_{00}$ though here we have no comparison standard. These data indicate that the meteorites are probably enriched in C^{12} with respect to the surface mean. Hutchinson [56] also reached this conclusion, but then stated that if the meteoritic mean applies to the whole earth there must have been an impoverishment in C^{13} in the superficial layers of the lithosphere at an early stage. Actually the opposite is true, for if the terrestrial mean is lighter than the carbon in the sediments, the carbon in the interior must be lighter yet than the surface mean. Thus the surface must have been enriched in C^{13} at this early stage, while the interior was enriched in C^{12}.

There is some justification for preferring the latter alternative rather than the conclusion based on the diamond as representative of either the terrestrial mean or of deep seated carbon. If the carbon in the igneous rocks analyzed in this work represents true deep seated carbon, the mean terrestrial value should lie between the values for the igneous rocks and the surface mean. Murphey's average meteorite value of $-22^0/_{00}$ is a few per mil heavier than most of the igneous rocks, and Trofimov's value estimated at $-15{\cdot}5^0/_{00}$ on our scale is heavier than the igneous rocks and just at the light end of the upper limit for the surface mean. (Trofimov's non-meteoritic analyses are somewhat heavier than Murphey's values for the same types of samples, indicating that there may be some analytical effect). The analyses of the Canyon Diablo meteorite indicated that iron carbide tends to concentrate C^{12} with respect to the graphite phase, and thus the enrichment of surface carbon in C^{13} could have taken place by an early separation of iron carbide and graphite, the iron carbide sinking to the depths while the graphite remained behind perhaps due to its solubility in magmas or to reaction with hydrogen to give methane. Thus a rather consistent picture can be postulated to be associated with the alternative that the meteoritic mean may indeed be close to that of the earth as a whole, though it is evident that a much more detailed study of carbon in meteorites and igneous rocks must be made before the hypothesis can be established as valid.

VIII. Isotopic Composition of Hot Spring Gases

Gases from fourteen hot springs and geysers of Yellowstone National Park were collected, and the methane and carbon dioxide analyzed, according to the methods outlined in Section II. In five cases the amount of methane present was too small to analyze. In one case (No. 288) the volume of carbon dioxide was too small to analyze as only a small amount of gas was collected from this spring. Allen and Day [19] have made volumetric analyses of the gases from many Yellowstone hot springs and all these samples except numbers 289, 298, and 300–1 were taken from springs or geysers which they have analyzed. Detailed geographical locations for all samples are given in the original dissertation from which this paper is taken. In general the relative volumes of the CO_2 and CH_4 agreed roughly with those of Allen and Day, CO_2 averaging around 85% and CH_4 around 0·8% of the total gas excluding water. The small amount of CO_2 in No. 288 agreed with the finding of Allen and Day that the gas from this geyser contained only 0·90% CO_2. The gases found by Allen and Day in these springs were CO_2, CH_4, H_2, O_2, N_2, A, and H_2S. No CO was found. The occurrence of oxygen with hydrogen and other reduced gases is clearly anomalous and probably represents atmospheric oxygen carried down by descending water, and thus Allen and Day have averaged their samples lowest in nitrogen and corrected this by removing the oxygen and the corresponding atmospheric proportion of nitrogen. The average composition of the uncontaminated permanent gases is then: CO_2—98·26, H_2—0·11, CH_4—0·11, N_2+A—0·86, H_2S—0·66.

It is possible to ask if the observed isotopic ratios can be a consequence of thermodynamic equilibrium between the gases coupled with a temperature defined isotopic exchange reaction. The isotopic exchange equilibrium constants between CO_2 and CH_4 given in Table 1 were calculated and plotted against temperature. The measured δ values of CO_2 and CH_4 were then inserted in the equation previously presented for the relation between δ values and exchange equilibrium constants, which in this case can be written

$$K = \frac{1000 + \delta\,CO_2}{1000 + \delta\,CH_4}$$

and with the resulting K values the equilibrium temperatures were interpolated from the plotted curve. These gas samples were collected in August 1950, and no surface water temperature measurements were made at that time, but on September 12, 1951, Chief Park Naturalist D. Condon very kindly measured these surface temperatures. The calculated isotopic equilibrium temperatures and the surface water temperatures are given in Table 14 together with the isotopic analyses of the carbon dioxide and methane.

The average equilibrium temperature is found to be about 300° C. The calculated temperature range appears to be reasonable though there is only the slightest indication that the higher temperatures may be correlated with somewhat warmer surface waters. Sample 284–5 which is markedly different from the others in both temperatures was found to yield CH_4 much enriched in C^{13} with respect to the others, and it appears that there is some anomalous factor about this spring which cannot be explained. These calculated equilibrium temperatures would represent a "freezing in" of both the thermodynamic and isotopic equilibrium, since the one is the

Table 14. Isotopic composition of Yellowstone gases

No.	Hot spring	δ ‰		Calc. eqlb. temp. ° K	Surface temp. ° C
		CO_2	CH_4		
282–3	Daisy Geyser	−1·1	−28·4	481	90
284–5	Diamond Spring	−1·5	−10·4	820	82
286–7	Iron Spring	−1·7	−27·4	500	92
288	Artemesia Geyser	—	−27·1	—	—
289	Bank of Iron Creek	−1·9	—	—	—
290–1	Black Sand Basin	−2·1	−26·5	513	89
292	Chinaman Spring	−2·3	—	—	—
293–4	Punch Bowl Spring	−2·5	−22·6	571	96
295–6	Kaleidoscope Group	−2·8	−23·8	562	94
297	Hurricane Vent Spring	−2·9	—	—	—
298	Porcelain Basin	−3·1	—	—	—
299	Teakettle Spring	−4·1	—	—	—
300–1	Firehole Lake	−4·4	−26·1	539	92
302–3	Ojo Caliente	−6·4	−20·6	678	95
	Average	−2·8	−23·6		

mechanism for the other. The equilibrium between the gases is represented by

$$CH_4 + 2H_2O\,(g) = CO_2 + 4H_2$$

$$K_{500^\circ K} = 1{\cdot}2 \times 10^{-8}.$$

The observed proportions of gas require a large amount of water. It seems probable that the gases would have been equilibrated in the presence of liquid water at all the calculated temperatures, thus removing any possibility of calculating the proportion of juvenile water ascending with the gases. We simply do not know the depth to which meteoritic water can penetrate.

The above discussion is based on the assumption that the gases reacted and approached thermodynamic and isotopic equilibrium. It is of course possible that such is not the case; for example if methane derived from decaying surface plants were mixed with ascending carbonate derived carbon dioxide just below the surface, the same analyses might be obtained. Nevertheless, the general tendency for the C^{13} content to increase in the methane as it decreases in the carbon dioxide would seem to indicate that isotopic exchange has taken place. Such a relationship would not be exact if the mean isotopic composition of the source fluctuated from area to area. Since the carbon dioxide proportion of the gas is so large with respect to the methane, the mean isotopic composition of carbon from each spring is practically identical with that of the carbon dioxide. Thus the relatively large range of the carbon dioxide analyses indicates that such fluctuations of the mean carbon isotopic composition may have occurred. Further, indications are that the relative proportions of the gases may be altered after the quenching of the equilibrium; for example the isotopic composition of methane from Artemesia Geyser and Iron Spring, which are only a few yards apart geographically, is practically identical, while the CO_2/CH_4 ratios in the two differ by a factor of 1000. A further indication that isotopic exchange has taken place is the fact that several samples deviate from the range of terrestrial organic matter, and also that the variation in the methane analyses is so great. Methane yields from samples 289 and 292, not large enough to analyze

individually, were combined with a resultant analysis of $18{\cdot}4‰$ which also deviates from the terrestrial range.

It appears likely that these gases may have been derived from sediments underlying the present rhyolite plateau, which have been intruded by rhyolite magma. Limestones react with silica to give CO_2, and decompose on heating, and at the same time organic matter in the sediments produces a small amount of methane. The hot ascending gases react and approach thermodynamic and isotopic equilibrium until at a certain stage the equilibrium becomes quenched in. The small difference in isotopic composition between the mean carbon and average limestones indicates that much the greater part of the carbon is derived from the limestones, the observed fluctuations in the mean being due to varying proportions of carbon derived from limestones and sedimentary organic matter.

Conclusion

Isotopic analyses of a large number of carbon samples have served to outline more fully the variations encountered in nature and to construct a more precise picture of the range of variations encountered in the various geological occurrences of carbon. Increased precision of analysis permits the study of small variations within the various classes of samples and thus extends the application of the isotopic chemistry of carbon to a finer geological scale. Previous studies of carbon isotope ratios have been chiefly concerned with the origins of graphite and dolomite, and with various attempts to calculate the carbon balance of the earth. In this paper it is shown that deductions of the inorganic or organic origin of graphites are based on the tacit assumption that the various isotopic exchange equilibria between graphite and other compounds cannot produce "light" graphites from "heavy" carbon and vice-versa. Until the compounds involved in graphite formation, and the isotopic exchange equilibria between these compounds, are known such assumptions are untenable, and studies of graphite formation should be based only on the data of geology and chemical thermodynamics. Data on the dolomite problem are insufficient but application of carbon isotope studies to the subject does not appear to be promising. There are as yet no analyses of material which geologists would agree on as representing true primordial terrestrial carbon or truly igneous carbon, though carbon in the igneous rocks here analyzed may ultimately prove to be of igneous origin. The general results of this study indicate that future work on carbon in limestones, shales, petroleum, volcanic gases, meteorites, and igneous rocks should provide valuable geochemical information when combined with geological studies.

Acknowledgments—This research represents a phase of a broad program of study concerned with the distribution of isotopes in nature, directed by Dr. H. C. Urey. His aid, advice, and encouragement were important factors in the direction and progress of the work. I wish to thank Drs. H. Suess, S. Epstein, and M. Steinberg for their ever-ready counsel and assistance; Mrs. Toshiko Mayeda for many services in the laboratory; Dr. W. F. Libby for many specimens and for his active interest in the work; Drs. H. Lowenstam and H. Ramberg for specimens and helpful suggestions; Dr. Ralph Buchsbaum for the collection of the Florida specimens; Dr. Hilary Moore for the phytoplankton sample; Drs. P. Voth, J. Beal, and J. Olson for identifying the marine and terrestrial plants; and Drs. W. H. Newhouse and G. W. DeVore for collecting graphite specimens in the field. To all these,

and to the many others who furnished specimens, the author extends his gratitude. It is a pleasure to acknowledge the hospitality and many courtesies shown the author and his wife at Yellowstone Park by Staff Administrators Johnson and Upton, Chief Park Naturalist David Condon, Ranger M. David Beal, and many other staff members. A final expression of thanks goes to the author's wife who was as always a capable field companion and a source of encouragement throughout the work.

References

[1] Rankama, K.; Bull. Geol. Soc. Amer. 1948 **59** 389–416. [2] Rankama, K.; J. Geol. 1948 **56** 199–209. [3] West, S. S.; Geophysics 1945 **10** 406–420. [4] McCrea, J. M.; Ph. D. Thesis, University of Chicago 1949; J. Chem. Phys. 1950 **18** 849–857. [5] Urey, H. C., Lowenstam, H., Epstein, S. and McKinney, C. R.; Bull. Geol. Soc. Amer. 1951 **62** 399–416. [6] Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H. and Urey, H. C.; Bull. Geol. Soc. Amer. 1951 **62** 417–426. [7] Nier, A. O.; Rev. Sci. Instrum. 1947 **18** 398–411. [8] McKinney, C. R., McCrea, J. M., Epstein, S., Allen, H. A., and Urey, H. C.; Rev. Sci. Instrum. 1950 **21** 724–730. [9] Nier, A. O.; Phys. Rev. 1950 **77** 789–793. [10] Urey, H. C.; J. Chem. Soc. 1947 562–581. [11] Herzberg, G.; Molecular spectra and molecular structure, II. Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules. D. Van Nostrand Co., New York 1945, p. 307. [12] Herzberg, G.; *op. cit.*, p. 182. [13] Urey, H. C.; *op. cit.*, p. 564, eq. 4′. [14] Pettijohn, F. J.; Sedimentary Rocks. Harper and Bros, New York 1949. [15] Sverdrup, H. U., Johnson, M. W., and Fleming, R. H.; The Oceans. Prentice-Hall, New York 1946, p. 301. [16] Vokes, H. E.; Bull. Geol. Soc. Amer. 1941 **52** 1715–1732. [17] Wickman, F. E., Blix, R., and von Ubisch, H.; J. Geol. 1951 **59** 142–150. [18] Twenhofel, W. H.; Principles of Sedimentation. McGraw-Hill Co. New York 1950, pp. 375–376. [19] Allen, E. T. and Day, A. L.; Hot Springs of the Yellowstone National Park, Washington D.C.: Carnegie Institution of Washington, 1935, Pub. 466. [20] Allen, E. T.; Amer. J. Sci. 1934 **28** 373–389. [21] Nier, A. O. and Gulbransen, E. A.; J. Amer. Chem. Soc. 1939 **61** 697. [22] Murphey, B. F., and Nier, A. O.; Phys. Rev. 1941 **59** 771. [23] Urey, H. C. and Greiff, L. J.; J. Amer. Chem. Soc. 1935 **57** 321–327. [24] Rabinowitch, E. I.; Photosynthesis and Related Processes, II., Part I., Interscience Publishers, New York 1951. [25] Rabinowitch, E. I.; Photosynthesis and Related Processes, I., Interscience Publishers, New York 1945. [26] Steemann Nielsen, E.; Dansk. Bot. Arkiv. 1947 **12** 1–71. [27] Osterlind, S.; Symbolae Botanicae Upsalienses 1949 **10** 108–126. [28] Urey, H. C., Aten, A., and Keston, A. S.; J. Chem. Phys. 1936 **4** 622. [29] Mills, G. A. and Urey, H. C.; J. Amer. Chem. Soc. 1940 **62** 1019–1026. [30] Reid, A. F. and Urey, H. C.; J. Chem. Phys. 1943 **11** 403–412. [31] Herzfeld, K. F. and Smallwood, H. M.; in A Treatise on Physical Chemistry (ed. by H. S. Taylor). D. Van Nostrand Co., New York 1931, pp. 73–250. [32] Arnold, J. R., and Libby, W. F.; Science 1951 **113** 111–120. [33] Libby, W. F.; Science 1951 **114** 291–296. [34] Kosanke, R. M.; Amer. J. Sci. 1951 **249** 444–450. [35] West, S. S.; Geophysics 1945 **10** 406–420. [36] Rankama, K., and Sahama, Th. G.; Geochemistry. University of Chicago Press 1950. [37] Murphey, B. F.; M. A. Thesis, University of Minnesota 1941. [38] Macdonald, G. A.; Bull. Geol. Soc. Amer. 1949 **60** 1541–1596, analysis number 5, p. 1572. [39] Macdonald, G. A.; *op. cit.*, analysis number 4, p. 1572. [40] Macdonald, G. A., and Powers, H. A.; Bull. Geol. Soc. Amer. 1946 **57** 115–124, analysis number 4, p. 119. [41] Macdonald, G. A., and Powers, H. A.; *op. cit.*, analysis number 2, p. 119. [42] Cross, W.; Lavas of Hawaii and their Relations, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 88. 1915, p. 22. [43] Macdonald, G. A.; Bull. Hawaii Div. Hydrog. 1940 **5** 61–91, p. 91. [44] Chamberlin, R. T.; The Gases in Rocks, Washington, D.C.; Carnegie Institution of Washington, 1908, Pub. 106. [45] Smith, J. L.; Ann. Chim. Phys. 1879 **16** 452–505. [46] Daubree, A.; J. Chem. Soc. 1872 **10** 882, abstract. [47] Carpenter, H.; Nature, Lond. 1935 **136** 152. [48] Clarke, F. W.; The Data of Geochemistry. Bull. U.S. Geol. Surv. 770, 1924. [49] Wadia, D. N.; A Brief Account of the Mineralogy of the Graphite Deposits of Ceylon: a Note on the Origin of the Graphite, Records Dept. Mineral. Ceylon Prof. Paper 1, 1943; pp. 15–24. [50] Wickman, F. E., and von Ubisch, H.; Geochim. et Cosmochim. Acta 1951 **1** 119–122. [51] Wagman, D. D., Kilpatric, J. E., Taylor, W. J., Pitzer, K. S., and Rossini, F. D.; J. Res. Nat. Bur. Stand. 1945 **34** 143–161. [52] Williams, A. F.; The Genesis of the Diamond, I, II, Ernest Benn Ltd., London 1932. [53] Bowen, N. L. and Tuttle, O. F.; Bull. Geol. Soc. Amer. 1949 **60** 439–460. [54] Wickman, F. E.; Geol. Fören. Förh. 1941 **63** 4–19. [55] Kamen, M. D.; Bull. Amer. Mus. Nat. History 1946 **87** 101–138. [56] Hutchinson, G. E.; Amer. J. Sci. 1949 **247** 27–32. [57] Kuenen, Ph. H.; Amer. J. Sci. 1941 **239** 161–190. [58] Trofimov, A. V.; Doklady Akademii Nauk SSSR 1950 **72** 663–666. [59] Baertschi, P.; Nature, Lond. 1951 **168** 288–289.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1953, Vol. 3, pp. 93 to 142. Pergamon Press Ltd., London

Untersuchungen zur Geochemie des Zinks

Karl Hans Wedepohl

Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität Göttingen

(Received 19 February 1952)

ABSTRACT

A spectrochemical method for the determination down to 10^{-4}% Zn in numerous rocks and minerals has been developed. By means of fractionated distillation the separation of Zn occurring in silicates and spinells from Zn in ZnS-bearing rocks has been made possible.

The result of 130 analyses confirms the figures given by Clarke-Washington (1924) (0·004% Zn) and the unpublished results by V. M. Goldschmidt (1938) ($\leq$ 0,004% Zn) for the abundance of Zn in the lithosphere.

Gliederung

Seite

Einleitung 93
Methodik der Analyse 96
Anreicherungsverfahren 98
Apparatur 99
Probenvorbereitung 100
Gang der Analyse 101
Aufnahme der Eichkurven 101
Modifizierungen 103
Methodik einer Trennung des als Sulfid vorkommenden Zinks von dem in Silikaten vorhandenen 103
Auswertung 105
Der Zinkgehalt der Minerale magmatischer Entstehung 106
Geochemische und kristallographische Zusammenhänge 110
Der Zinkgehalt der Eruptivgesteine 114
1. Basische Gesteine 115
2. Intermediäre Gesteine 118
3. Saure Gesteine 119
Ergebnisse der Eruptivgesteinsanalysen 122
Der Zinkgehalt der Sedimentgesteine 124
Verwitterungserscheinungen und Mobilisation des Zn-Gehaltes 124
Transport des Zinks 128
Vorwiegend pelitische Sedimente 128
Vorwiegend psammitische Sedimente 132
Vorwiegend chemische und biogene Sedimente 133
Ergebnisse der Sedimentgesteinsanalysen 136
Zinkbilanz der oberen Lithosphäre 137
Zusammenfassung 139
Literatur 140

Einleitung

Untersuchungen über die geochemische Verteilung des technisch und chemisch bedeutenden Elementes Zink sind selten. Die Zahl zuverlässiger Analysen auf Zink an Mineralen und Gesteinen in den wichtigen Größenordnungen von 10^{-1}—10^{-4} Gew.-% ist nicht groß. Zu einer allgemeinen Diskussion über die Häufigkeit und das geochemische Verhalten eines Elements sind Analysen notwendig, die weder an regional

noch genetisch einseitig ausgesuchten Proben durchgeführt sind. Die Untersuchungen dürfen sich nicht wegen der Nachweisbarkeitsgrenze eines analytischen Verfahrens nur auf bestimmte Gesteinstypen und Minerale beschränken. Ergebnisse sind für die oben erwähnten Probleme wertlos, wenn die Unterschiede im Gehalt des Untersuchungselements bei verschiedenen Gesteinstypen geringer als die möglichen Fehler sind. Hoffentlich trägt die folgende Arbeit dazu bei, einige dieser Mängel zu beheben und Lücken zu schließen. Sie stellt nicht den Anspruch, die geochemische Verteilung des Zinks vollständig zu erfassen.

Zunächst seien die wichtigsten Arbeiten, die sich mit dem Problem befassen oder analytische Daten liefern, in ihrer Reihenfolge referiert. Eine breitere Darstellung ist nötig, um die weitere Verwendbarkeit vorhandener Werte im Zusammenhang mit der Zuverlässigkeit der Bestimmungsverfahren und der Probenwahl zu diskutieren.

Die ersten Angaben kritischer Analytiker finden sich in der Zusammenstellung von Gesteins- und Mineralanalysen 1880—1914 von Clarke [1]. Nur eine geringe Zahl der aufgeführten Gesteine (30 von 2000) ist im Zinkgehalt erfaßt, und zwar sind es die mit mehr als 0,01 % Zn. Die relativ hohen Zinkwerte von Dioriten, Porphyren, Graniten, Monzoniten usw. sind verständlich, wenn man feststellt, daß die Gesteine fast ausschließlich von Lagerstätten oder aus ihrer Nähe stammen. Zusätzliche Angaben von größeren Konzentrationen in ihnen nachgewiesener Sulfide bestätigten die Vermutung, daß die Erzkörper die analysierten Gesteine beeinflußt haben. Die von Clarke zitierten Analytiker bestimmen das Zink nach Hillebrand [2] in der Ammoniumsulfidfällung der mit Soda aufgeschlossenen Substanz in Einwagen von 90 - 300 g. — Die späteren Analysen der Hillebrand-Schule sind nach Verfahren durchgeführt, die in den Puffersubstanzen modifiziert wurden, z. B. um eine bessere Zink-Mangan-Trennung in der Sulfidfällung zu erreichen [3]. Erfahrungsgemäß fallen die Werte nach diesen chemisch-analytischen Methoden bei Spurenelementen zu niedrig aus. Die Ergebnisse leiden außerdem unter den grundsätzlichen Fehlermöglichkeiten großer Einwagen. Hillebrand weist darauf hin, daß Spurenanalysen auf Zink durch den Zinkgehalt der Glasgeräte (manchmal 3—10 % Zn) beeinflußt werden können.

Der erste Durchschnittswert für den Zinkgehalt der Eruptive und Sedimente, der nicht allein auf bergmännischen und lagerstättenkundlichen Schätzungen (Vogt [4]) beruht, wird von Clarke und Washington (1924) in „The Composition of the Earth's Crust" [5] gegeben. Dieser Wert richtet sich hauptsächlich nach: Analysen der Mischproben von Missourieruptiven, silurischen und karbonischen Kalken nach Robertson [6], von 235 Mississippischlammproben, 51 Roten Tonen (Challenger), 52 landnahen tonigen Ablagerungen und 329 amerikanischen Eruptiven nach Hillebrand, Clarke und Steiger [7]. Zur Berechnung des Durchschnitts sind ferner Untersuchungsergebnisse von Vernadsky, de Launay, Beyschlag, Vogt, Lindgren und Washington (zitiert: [9], S. 20) benutzt. Der von Clarke und Washington berechnete Wert der Zinkkonzentration in den Eruptiven ist 0,004 %. Nach den Schätzungen der beiden Autoren machen die Eruptive 95 % der Erdkruste, d. h. der äußeren 16 km Erdschale, aus.

G. Berg verändert den Wert von 0,004 % nur nach allgemeinen vergleichenden Überlegungen auf 0,006 % [8], bzw. 0,0057 [9]. Diesen nicht auf neue Analysen gestützten Wert und die oben erwähnten 4 Clarkeschen Durchschnittsproben findet man in späteren Zitaten immer wieder.

Ida und Walter Noddack [10a] diskutieren 1930 die aus der Literatur bekannten Ergebnisse. Sie halten nach ihren eigenen seit 1922 ausgeführten 1600 Mineralanalysen und einer Analyse des Durchschnitts von 110 häufigen Eruptiven verschiedener Erdteile auf Spurenelemente eine Zinkkonzentration von 0,02 % für die mittlere der Erdkruste. 1934 geben dieselben Verfasser 0,007 an [10b].

Vernadsky bezieht 1930 in seine geochemischen Betrachtungen [11] zum ersten Male betont die Biosphäre ein. Nach dem derzeitigen Stand der physiologischen Untersuchungen über Spurenelemente gibt er die Konzentration von Zink in Organismen in der Größenordnung von 0,1 - 0,01 % an. Diese Anreicherung weist auf die Bedeutung des Elements im organischen

Leben hin und lenkt die Aufmerksamkeit auf die geochemische Untersuchung von organogenen Sedimenten.

Die bisherigen Daten sind fast ausnahmslos mit Hilfe gravimetrischer analytischer Verfahren an großen Probeneinwagen gewonnen. — NODDACKs arbeiteten wahrscheinlich röntgenspektroskopisch mit vorausgehender Anreicherung. — Die Werte der folgenden Arbeiten sind größtenteils mittels Kolorimetrie und optischer Spektralanalyse erhalten worden. Die Nachweisbarkeit ist damit unter Verwendung geringer Substanzmengen gestiegen. Auch die Fehlergrenze läßt sich je nach den Ansprüchen des Analytikers gegenüber den alten Verfahren senken.

Das von HELLMUT FISCHER [12a] 1926 vorgeschlagene Verfahren zur Mikrobestimmung von Zink mit Diphenylthiocarbazon (Dithizon) wird von ihm und Mitarbeitern bis 1936 [12b] zu einer spezifischen quantitativen Methode ausgearbeitet. Die Nachweisgrenze liegt bei 10^{-2} bis 10^{-3} % Zn und kann durch extraktive Anreicherung eventuell gesteigert werden. Gute Bestimmungen sind wegen der in Gesteinen zu erwartenden Gegenwart vieler Elemente durch mehrere Vorsichtsmaßnahmen verhältnismäßig umständlich. Mit Fehlern von $\pm$ 10 % ist zu rechnen.

GOLDSCHMIDT zitiert in seinen älteren geochemischen Arbeiten [13a—13c] neben physikalisch-chemischen und strukturtheoretischen Überlegungen über das geochemische Verhalten von Zink die bisher erwähnten Werte. Erst 1938 bezieht er sich im 9. Band [13d] seiner geochemischen Verteilungsgesetze auf seine eigenen und seiner Mitarbeiter (NILS H. BRUNDIN, H. HÖRMANN) bisher unveröffentlichten analytischen Untersuchungen. Die Werte von Mineralen, Eruptiven, Sedimenten und Meteoriten sind optisch-spektralanalytisch nach der Kohlenbogenmethode gefunden. Die Auswertung beruht wahrscheinlich auf halbquantitativen Abschätzungen nach Vergleichsaufnahmen bekannter Konzentrationen. Als Ergebnis gibt GOLDSCHMIDT $\leq$ 0,004 % Zn in der Erdkruste an.

OTTEMANN veröffentlicht 1941 Analysenergebnisse [14] mit 20 Zinkwerten von Graniten und gesteinsbildenden Mineralen des Oberharzes nach einer sehr zuverlässigen und empfindlichen, aber komplizierten und kostspieligen Methode. Die leichtflüchtigen Elemente werden aus 3-g-Proben im elektrisch auf 1200° C geheizten Quarzrohr ausgetrieben. Auf Grund fraktionierter Destillation werden die Elemente im Wärmegradienten längs des Rohrendes getrennt. Die Sublimate untersucht er gravimetrisch und spektralanalytisch.

Die Spurenelementuntersuchungen von SANDELL und GOLDICH [15] an einer größeren Zahl amerikanischer Eruptive berücksichtigen neben 7 anderen Elementen das Zink. Sie erhalten im Durchschnitt für 25 basische Gesteine 0,013 % und für 29 saure 0,0063 % Zn, was im Mittelwert der Erdkruste etwa 0,008 % Zn entspricht. Alle Analysen sind nach der von SANDELL modifizierten Dithizonmethode ausgeführt. Dabei kann man Zn, Cu und Pb in einem Aufschluß bestimmen.

Die Probenauswahl richtet sich bei SANDELL und GOLDICH nach petrographisch und chemisch sorgfältig untersuchten Gesteinen. Der nach diesen Analysen ermittelte Durchschnittswert der Eruptive berücksichtigt nicht die Massenanteile der verschiedenen Gesteinstypen, sondern ist einfach das Mittel der untersuchten Proben.

LUNDEGÅRDH [16] faßt seine mannigfaltigen Untersuchungen über den Zinkgehalt schwedischer eruptiver, sedimentärer und metamorpher Gesteine in 3 Arbeiten 1946—1949 zusammen. Seine Resultate sollen im Zusammenhang mit den eigenen Analysen wie mit denen von OTTEMANN, SANDELL und GOLDICH später diskutiert werden. Die Angabe des mittleren Fehlers von $\pm$ 15—25 % für das von ihm angewandte Verfahren erscheint zu günstig, wenn man bedenkt, daß die Werte durch Bestimmung der Absoluttransparenz gewonnen worden sind. Erfahrungsgemäß sind derartige Methoden bei komplexen Substanzen, wie sie die Gesteine und viele Minerale mit ihren wechselnden Alkaligehalten darstellen, schlechter reproduzierbar. Außerdem wird auf die bei Absolutintensitätsmethoden unumgängliche genaue Einwage verzichtet und die Intensität erniedrigendes NaCl den Proben beigemischt.

HEIDE und SINGER [17] veröffentlichen 1950 nach der Dithizonmethode mit einem Fehler von $\pm$ 10 % gefundene Cu- und Zn-Konzentrationen verschiedener Proben eines Muschelkalk-Röt-Profils.

Eine Reihe weiterer, über die Literatur verstreuter Werte und Einzelheiten schon zitierter Arbeiten werden im Zusammenhang mit den eigenen Untersuchungen in den folgenden

Abschnitten erwähnt. Als für die Mikroanalyse auf Zink seltener angewandt, aber doch gebräuchlich, verdienen unter anderem noch folgende Methoden erwähnt zu werden: Spektralanalyse mit dem Lösungsfunken [18], polarographische [19] und chemische Verfahren (Sammelreferat [20]).

Diese Zusammenfassung läßt wohl erkennen, daß eine Reihe von Fragen in der Untersuchung der geochemischen Verteilung des Zinks ungelöst ist und Widersprüche in der Literatur zu einer Nachprüfung auffordern.

Methodik der Analyse

Die folgenden Untersuchungen sollen dazu dienen, ein relativ einfaches, gut reproduzierbares Verfahren zu finden, mit dem man möglichst sichere Werte von Zinkkonzentrationen in Mineralen und Gesteinen verschiedenster Zusammensetzung erhält. Keineswegs darf eine große Zahl von Analysen durch Mängel in der Methodik erkauft werden. Die Annahme, bei einer großen Zahl einen guten Mittelwert zu erhalten, ist in diesem Falle irrig, da man wegen vorliegender systematischer Fehler nicht mit statistischen Schwankungen um den wahren Wert rechnen darf. Mit dem Vorsatz, auf die Zuverlässigkeit des Verfahrens möglichst große Sorgfalt zu verwenden, kann man vielleicht etwas zur Klärung der oben zitierten unbefriedigend großen Differenzen zwischen den Resultaten der verschiedenen Autoren tun. Viele Dinge lassen sich auch durch eine kleinere, aber sorgfältig ausgewählte Zahl von Proben belegen.

Das Verfahren: Alle Untersuchungen werden optisch-spektralanalytisch mit der Anregung im Kohlebogen durchgeführt [21b]. Die damit verbundenen Anreicherungsmöglichkeiten, die Mannkopff und Peters in ihrer grundlegenden Arbeit [21a] anführen, sind für die geochemische Spurenanalyse sehr gut ausnutzbar.

Grundsätzlich haben die spektralanalytischen Verfahren unter anderem folgende Vorteile, die ihre Verwendung an dieser Stelle rechtfertigen: Absolute Eindeutigkeit des Nachweises bei Verwendung von Linien ohne Koinzidenz; spätere Kontrolle zurückliegender Analysen an Hand der photographischen Platten; gleichzeitige Aufnahme vieler begleitender Elemente und ihre Abschätzmöglichkeit. Ausbaufähigkeit für Spezialprobleme (fraktionierte Destillation, Steigerung des Anreicherungseffektes durch Kombination mit chemischen Methoden).

Die quantitative, leitprobenfreie Methode beruht auf dem relativen Intensitätsvergleich der Linien des Untersuchungs- und eines Zusatzelementes. Die Intensitäten erhält man durch photometrische Messung der Schwärzungen der betreffenden Linien und zusätzlicher Intensitätsmarken auf der photographischen Platte, nach denen eine Schwärzungskurve gezeichnet wird. Die den relativen Intensitäten zugeordneten Konzentrationen entnimmt man einer vorher nach gestuften Eichproben aufgenommenen sogenannten Haupteichkurve [22]. Das Zusatzelement wird allen Proben in Form einer stöchiometrisch bekannten Verbindung in ständig gleicher Konzentration beigemischt. Die Intensitätsmarken für jede Platte sind mit einem in die Optik abgebildeten Eisenbogen hergestellt, dessen Lichtbündel durch einen rotierenden, logarithmisch eingeteilten Sektor gestuft wird.

Webb, Goos [24] und Koch [25] halten nach eingehenden Untersuchungen grundsätzlich die Verwendung des Sektors für gerechtfertigt, während das in der Anleitung zur chemischen Spektralanalyse von Seith und Ruthard [26] bestritten wird. Es gibt Bedingungen, unter denen sich Intermittenzeffekt und Abweichung vom Bunsen-Roscoeschen Reziprozitätsgesetz kompensieren. Als ausreichende Drehfrequenz wird $n = 250$ angenommen.

Voruntersuchungen. Die wichtigsten Daten des verwandten apparativen Aufbaus sind aus der folgenden Zusammenstellung zu entnehmen: Die Proben werden aus spektralreinen [27]

Kohlekathoden (5-mm-*Siemens*-Plania „E" mit 25 mm tiefer Bohrung, die 1 mm Durchmesser hat) verdampft. Die Abbrandphasen zu je 30 sec sind mit dem *Hilger*-Autokollimationsspektrographen (*E* 1) unter Abbildung der Lichtquelle auf den Spalt aufgenommen. — Eingangsspannung des Bogenkreises 200 V, Stromstärke 6—7 A, Elektrodenabstand 10 mm. Abbildung mit 3facher Vergrößerung auf den Spalt (Quarzlinse $f = 45$ cm). Die Bogenachse wird durch ein Reversionsprisma senkrecht zum Spalt gestellt, um bei allen Aufnahmen dasselbe Niveau innerhalb der Bogensäule (1 mm über der Kathode) abzubilden. Der Glimmschichteffekt ergibt in Richtung der Bogenachse einen zum Photometrieren ungeeigneten starken Intensitätsabfall. Bei Verwendung eines Reversionsprismas stört dagegen nur der schwächere Intensitätsabfall zum Bogenmantel hin. Man photometriert das dem Bogenkern entsprechende Konzentrationsmaximum. Die Spaltbreite ist 0,01 mm. Mit Hilfe einer vergrößerten Kontrollabbildung gelingt es, unter gleichzeitiger Überwachung und Regulierung der Stromstärke die Bedingungen während der Aufnahme konstant zu halten.

Zur photographischen Aufnahme der Spektren werden Perutz Silbereosinplatten benutzt. Die Schwärzungen sind mit dem Zeiß-Spektrallinienphotometer (0,23 mm Spaltbreite, 30fache Vergrößerung der Linie auf den Spalt) ausgemessen. Das durch die von der Schicht befreite Platte fallende Licht ergibt einen Galvanometerausschlag von $B_0 = 300$ Skalenteile.

In den ersten Untersuchungen wird:

a) die geeignete Zinklinie,
b) das Bezugselement und die Bezugslinie ausgewählt,
c) die Nachweisgrenze festgestellt.

a) Die empfindlichste Linie (Grundlinie) von Zink liegt bei 2138,5 Å im kurzwelligen Ultraviolett im Bereich der Absorption der Platten und beginnender Absorption des Quarzes. Die Linie 3345,02 Å des charakteristischen Tripletts (3345,0 Å, 3302,6 Å, 3282,3 Å) hat im ultravioletten Bereich die nächstgrößte Intensität und ist störungsfrei. Die eventuell störende Ca-Linie 3345,51 Å wird bei der Dispersion des *Hilger*-Spektrographen gut getrennt. Allerdings liegt die Zinklinie 3345,02 Å mitten in dem etwa 9 Å breiten Bereich besonders starker CN-Banden. Eine Untergrundkorrektur ist deshalb unbedingt notwendig. Da die Linie halb über einer Bande und halb über dem Zwischenraum zwischen 2 Banden liegt, wird als Untergrundschwärzung ein Mittelwert von Maximum und Minimum einiger benachbarter Banden gewählt. Zur Korrektur subtrahiert man nach Umrechnung über die Schwärzungskurve die Untergrundintensität von der Intensität Linie plus Untergrund. Von einer umständlichen Transformation der Schwärzungskurve z. B. nach Seidel oder Kaiser [28] wird abgesehen, weil der Absolutfehler des Verfahrens das nicht rechtfertigt.

b) Das Bezugselement wird nach dem Prinzip weitgehender Ähnlichkeit zum Zink im chemischen Verhalten und in den physikalischen Konstanten (Ionisationsspannung, Siedepunkt des Elements und analoger Verbindungen) ausgesucht. Sehr wichtig ist, daß das Element eine Linie mit mittlerer Empfindlichkeit aber weitgehend ähnlicher Anregungsspannung wie Zn 3345,02 Å in der Nähe dieser Linie hat (über den Abstand Bezugslinie–Untersuchungslinie siehe „Plattenfehler" bei Preuss [29] und Kaiser [30]). Das durchschnittliche Vorkommen des Bezugselementes in Gesteinen muß mindestens 2 Zehnerpotenzen unter der Durchschnittskonzentration von Zink liegen. Diesen Bedingungen genügt weitgehend das Cadmium mit seiner Linie 3252,525 Å:

	Zn	Cd
Ionisationsspannungen	9,37 eV	8,9 eV
Anregungsspannungen der verwendeten Linien	7,7 eV	7,7 eV
Siedepunkte (oder Sublimationspunkte)	906° C	767° C
Siedepunkte (oder Sublimationspunkte) (Sulfid)	1000° C (1178° C?)	980° C
Siedepunkte (oder Sublimationspunkte) (Oxyd)	1400° C	1390° C

Ähnliche Ionisationsspannungen sorgen für die Einstellung ähnlicher Konzentrationsgradienten beider Elemente in Richtung der Bogenachse. Die Ähnlichkeit der Anregungsspannungen ist nötig, um bei wechselnden Anregungsbedingungen gleiche Relativkonzentrationen in der abgebildeten Schicht der Bogensäule zu haben. Diese Bedingungen ändern sich bei der Verschiedenartigkeit geochemischer Proben erheblich. Es liegen nicht die von Kaiser [28b]

definierten „Proben gleicher Art" vor. Die Konzentration des Elements mit der niedrigsten Ionisationsspannung — in unserem Falle meistens Kalium — bestimmt weitgehend die Bogentemperatur. Hohe Alkalikonzentrationen erniedrigen die Bogentemperatur stark. Die Molekülbanden verschwinden hierbei. Bei Gleichheit der Anregungsspannungen ihrer Analysenlinien reagieren Zink und Cadmium also auf Anregungsänderungen gleich. — Die Ähnlichkeit der effektiven Siedepunkte äußert sich in nur geringen Differenzen der Siedezonen der beiden Elemente in der Kohle. Auf die Fehler bei größeren Differenzen durch die Phasenverschiebung von Schwankungen hat R. Mannkopff [61] hingewiesen. Beispiele sind von E. Kramer bearbeitet worden [31].

Als Durchschnittskonzentration von Cadmium geben Rankama und Sahama [32] 1949: 0,000015 % für die Erdkruste an. Da die Linie 3252,525 Å bei gleicher Konzentration mehr als 10mal schwächer als die Zinklinie 3345,02 Å ist, stört das in den Proben ursprünglich schon vorhandene Cd das Verfahren nicht.

Die Cadmiumlinie liegt zwischen den Titanlinien: 3252,85 Å und 3251,81 Å, von denen die langwellige bei hohen Titankonzentrationen höchstens die Untergrundmessung auf der einen Seite der Cd-Linie verhindert.

Zur Aufstellung der Schwärzungskurve jeder Platte wird die logarithmisch in ihrer Intensität abgestufte Fe-Linie 3306,36 Å benutzt, die günstig mitten zwischen der Zn- und der Cd-Linie liegt.

c) Zur Festlegung der Nachweisgrenze werden Proben abgestufter Konzentration hergestellt. Eichsubstanz ist vorher analysierter Hemimorphit — $Zn_4(OH)_2(Si_2O_7) \cdot H_2O$ — in pulverisiertem, zinkfreiem Dörentruper Quarz. Bei der Verwendung von Zn oder ZnO als Eichsubstanz liegt beim Abbrand ein stärkerer Anreicherungseffekt vor. Das Volumen gefüllter Kathodenbohrung, aus dem das Zink der ersten 30 sec Abbranddauer stammt, ist erheblich größer, als bei ähnlichen Aufnahmen mit Hemimorphit, Angaben über die Nachweisbarkeitsgrenze, die mit ZnO gewonnen sind, lassen sich nicht mit den unter Bedingungen geochemischer Proben erhaltenen vergleichen, in denen das Zn hauptsächlich an Silikate gebunden vorkommt.

Grundsätzlich ist festzustellen: Eichproben müssen aus chemisch den Untersuchungsproben möglichst ähnlichen Substanzen hergestellt werden, um keine verkehrten Vorstellungen über die Empfindlichkeit der Methode in ihrer geochemischen Anwendung zu haben und eine Fehlerquelle [31] auszuschalten.

Zur Herstellung der Eichproben ist ein 15 min dauerndes [23] Durchmischen der gut pulverisierten Substanzen in der Achatreibschale ausreichend. Die niedrigen Konzentrationen gewinnt man durch Verdünnen höherer.

In unserem Falle ergibt sich $2 \cdot 10^{-2}$ % Zn als untere Grenze der bei Verwendung von Silbereosinplatten nachweisbaren Konzentration. Zu ähnlichen Werten kommen Konishi und Tsuge [32], die grundsätzliche Untersuchungen über die Verwendbarkeit spektralanalytischer Methoden zu agrikulturchemischen Bestimmungen anstellen.

Anreicherungsverfahren

Eine Nachweisbarkeit von $2 \cdot 10^{-2}$ % Zn ist für die vorgesehenen geochemischen Untersuchungen allerdings zu gering. Die Empfindlichkeit muß durch ein Anreicherungsverfahren gesteigert werden.

Gute Erfolge mit der Anreicherung leichtflüchtiger Elemente durch fraktionierte Destillation hatten bisher Rose und Böse [34] 1936, Ottemann [14] 1940 und Preuss [35].

Im Prinzip beruhen alle diese Verfahren auf der Konzentrationssteigerung der leichtflüchtigen Elemente im Bogengas gegenüber der eingewogenen Probe, indem man die Heiztemperatur unterhalb der effektiven Siedepunkte der Hauptkomponenten hält. Während beim gewöhnlichen Kohlebogenverfahren der Probenraum samt der Probe abbrennt, ist bei diesen Methoden der geheizte Probenraum und der Anregungsbogen lokal getrennt. Der Anreicherungsgrad richtet sich nach der Vergrößerung der Substanzmenge (von 30 mg durchschnittlich auf 1—3 g).

Ottemann erhält als Grenzkonzentration 0,00001—0,00005% Zn (entgegen seiner Abschätzung S. 152) und Preuss 0,0001% Zn. Allerdings wird der Vorteil großer Empfindlichkeit mit einem erheblichen Aufwand von Apparaturen erkauft. Ottemanns Verfahren, das auf Erfahrungen von Böse aufbaut, ist in der Einleitung bereits geschildert worden. Er benötigt außer der Heizvorrichtung und 2 Spektrographen eine Hochvakuumanlage, da er die abdestillierenden Gase gleichzeitig im Entladungsrohr untersucht. Das auftretende Fluor zerstört fast bei jedem Experiment die Pt-Elektroden. Außerdem wird für jede Analyse ein neues 60 cm langes Quarzrohr benötigt.

Preuss benutzt einen Kohlerohrofen an Stelle des Quarzrohres. Die abdestillierenden leichtflüchtigen Elemente werden von durchgeleitetem Spülgas (CO_2, N_2, Ar) in den Anregungsbogen transportiert. Als Nachteil seien erwähnt: Umständliches Reinigen der großen Kohlerohrteile bei 3000° C, große Gasmengen des Spülgases erleichtern die Bandenbildung. Als mittlerer Fehler des Durchschnitts von 10 Aufnahmen werden 50% angegeben.

Um der Forderung nach einem möglichst einfachen Verfahren in Aufbau und Durchführung gerecht zu werden, ist für unsere Zwecke eine neue Methode ausgearbeitet worden.

Apparatur

Das Prinzip der Heizung des Probenrohres mit einem zweiten Bogen ist 1947 durch Mannkopff erprobt worden. Auf dessen Vorschlag hin soll es zur Anreicherung für die zu entwickelnde Analysenmethode angewendet werden.

Die Werkstatt des Göttinger Instituts baute für diesen Zweck das in Abb. 1 dargestellte Bogenstativ. In Voruntersuchungen werden die günstigsten Elektrodenformen und -anordnungen gesucht.

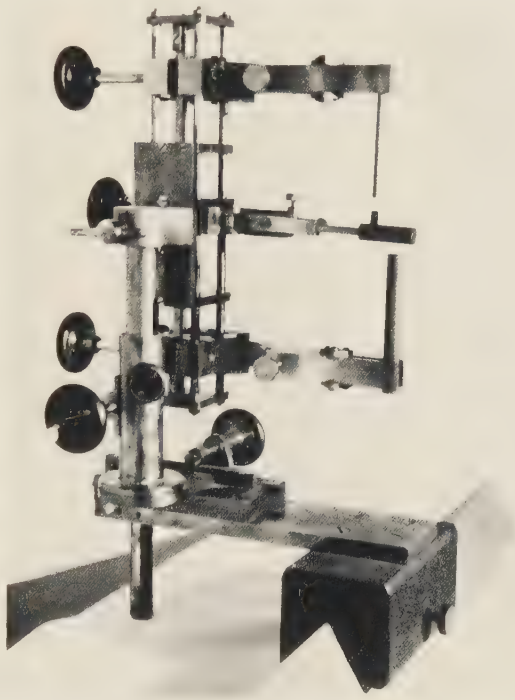

Abb. 1. Bogenstativ für Anreicherungsverfahren mit fraktionierter Destillation der Proben.

Es gilt vor allem, die Störung des den Untergrund der Aufnahmen wesentlich erhöhenden diffusen Lichtes des Heizbogens weitgehend auszuschalten. Als besonders günstig stellt sich dabei eine horizontale Anbringung des die Probe enthaltenden Kohlerohrs heraus. Bei dieser Anordnung steht der Heizbogen nicht mehr senkrecht unter dem Analysenbogen. Die Konvektion der unteren Bogensäule reicht dann nicht in die obere und kann so kein weiteres CN-Gas zur Bandenbildung liefern. Außerdem hat sich eine Asbestblende mit einer Öffnung von [8,8 mm]^2 direkt vor den Analysenbogen gestellt, zur Abschirmung des Streulichts als sehr günstig erwiesen.

Die Abmessungen der Kohlen lassen sich aus Abb. 2 entnehmen. Die zentral gebohrte Kohle *A* reicht für die durchschnittlich benötigten Abbrandzeiten von weniger als 6 min aus. Für längere Analysen muß die exzentrisch gebohrte Kohle *B* verwandt werden, da der Heizbogen nach 7—8 min die Wand zur Bohrung durchbrennt. Ausgangsmaterial für das Rohr und die Heizbogenkathode sind 10 mm starke Homogenkohlen „513 EK“ von Ringsdorff und

für die Rohrhalterung und die Analysenbogenanode 5-mm-*Siemens*-Plania-Homogenkohlen. Das auf das Probenrohr aufgesetzte Kathodenröhrchen ist aus *Siemens*-Plania-Kohlerohr hergestellt. Der Konus wird mit einem Bleistiftspitzer angedreht, so daß es sich in die Heizrohrbohrung drücken läßt. Der Konus der Halterungskohle ist durch stärkeres Abglühen beim letzten Reinigen erhalten worden. Wenn man die in der Skizze vorgeschriebenen Maße sorgfältig einhält, ist dieses Destillationsrohr dicht. Die Reinigung der Einzelteile geschieht nach den von Mannkopff [27] gesammelten Erfahrungen; sie wurde durch Untersuchung von Stichproben auf Cd

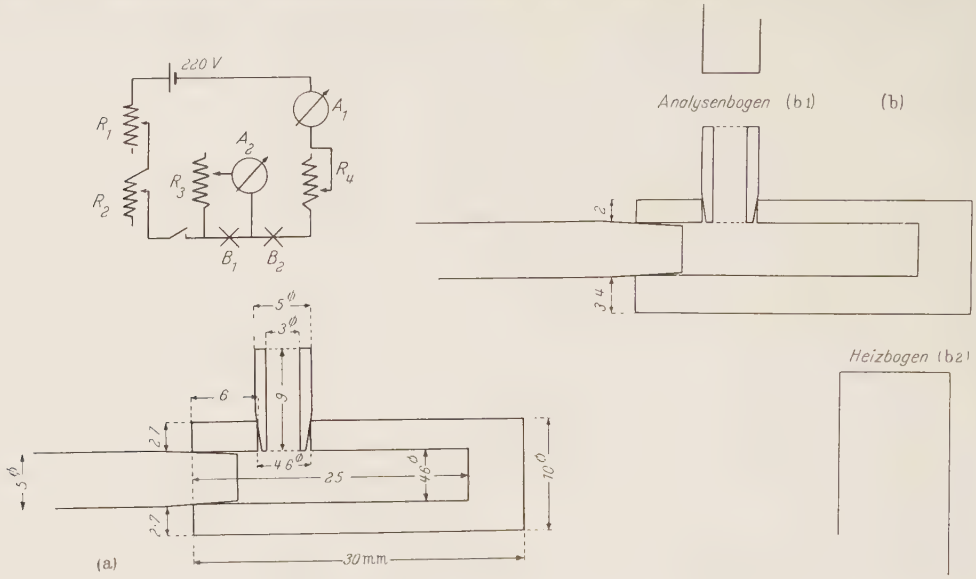

Abb. 2. Schaltbild der Apparatur. Maßstäbliche Skizzen der verwendeten Kohleelektroden.

und Zn überprüft. Wegen des relativ niedrigen Materialwertes und der einfachen Herstellung kann für jede Analyse ein neues Heizrohr benutzt werden, ein Vorteil gegenüber älteren Methoden.

Probenvorbereitung

Aufnahmen von 30-sec-Abbrandphasen der früher erwähnten Eichmischungen zeigen im Destillationsverlauf ein zeitliches Nacheinander des im Bogen erscheinenden Cd aus dem CdS und des Zn aus dem Zinksilikat. Das Zink erscheint erst in den Spektren der Phasen mit schon stark abnehmender Cd-Intensität, bzw. völligem Verschwinden der Cd-Linien. Die effektiven Siedepunkte von Cd und Zn müssen einander stärker genähert werden. Hier wird die anfangs bei Auswahl des Zusatzelementes gestellte Forderung nach ähnlichen Siedepunkten analoger Verbindungen und ähnlichen chemischen Reaktionen verständlich. Wenn man von der Ausgangssubstanz einen Flußsäure-Schwefelsäure-Aufschluß macht und die Elemente als Sulfate vorliegen, kommt man der Forderung weitgehend nahe. Die Zersetzungstemperatur der Sulfate und anschließende Reduktion zu den Elementen verläuft bei Cd und Zn ähnlich. Die noch bestehende kleine Differenz stört nicht erheblich. Man kann sie durch Aufnahme des Gesamtabbrandes auf ein Spektrum ausschalten. Im Grunde kann man das durch wesentlich längere Aufnahmen bei der Verwendung von Sulfid und Silikat auch. Allerdings berücksichtigt man dann eine erhebliche Fehlerquelle nicht, die bei der großen Differenz der effektiven Siedepunkte besteht: Aus pyrometrischen Messungen geht ein Anstieg der Temperatur der Kohle mit der Zeit hervor, bei gleicher Stromstärke. Also unterliegt das früher angeregte Cd ungünstigeren Bedingungen, als das später angeregte Zn. In umgekehrter Richtung wirkt die Alkaliverdampfung, die bei dem später destillierten Zink schon größer ist als beim Cadmium. Bei Verwendung der Sulfate liegt die Hauptalkaliverdampfung erst hinter deren effektivem Sieden. Das Zn-Cd-Verhältnis fällt bei großen Differenzen der effektiven Siedepunkte zu hoch aus. Der Aufschluß

der Proben hat obendrein den Vorteil, daß das Zusatzelement jetzt in Lösung volumetrisch zugegeben werden kann. Die zur Analyse erforderliche Substanzmenge kann dadurch auf 1—2 g erniedrigt werden. Bei vorsichtiger Behandlung reichen auch 0,7 g. In fester Form hätte man zu dieser Menge nicht ohne große Fehler die erforderlichen 0,130 % CdS (= 0,1 % Cd) zumischen können. Zur eingewogenen Analysensubstanz wird die gewichtsmäßig gleiche Menge $CdSO_4$-Lösung (1 mg/cm³) aus einer 2-cm³-Bürette zugegeben (auf 10^{-2} cm³ ablesbar, auf 10^{-3} cm³ abschätzbar). Der Ablesefehler fällt damit unter die allgemeine Fehlergrenze. — Das Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure wird vorsichtshalber bei jedem Aufschluß einmal wiederholt. Die zur Trockene eingedampfte Probe muß in der Achatreibschale homogenisiert werden.

Gang der Analyse

Zur Heizung und Anregung der nach den vorigen Erläuterungen vorbereiteten Probe wird die in Abb. 2 dargestellte Schaltung benutzt. Die beiden Bögen sind hintereinandergeschaltet. Zum Analysenbogen liegt der Schiebewiderstand R_3 (34 Ω) parallel, so daß der Analysenbogen mit niedrigerer Stromstärke (6–7 A), als der Heizbogen (10,5 A) betrieben werden kann. A_1 zeigt die Stromstärke im Heizbogen, A_1—A_2 die im Analysenbogen an. Zur Kompensation des mit steigender Temperatur niedriger werdenden Widerstandes der Kohlen sind die Widerstände R_1 (12,8 Ω) und R_2 (15 Ω) regulierbar. Alle übrigen Daten entsprechen den unter der gewöhnlichen Bogenmethode aufgeführten. Der Abbrennvorgang wird durch ein stark absorbierendes Glas beobachtet; der Endpunkt der Zn-Verdampfung kann mit einiger Erfahrung am fortgeschrittenen Abbrand des Kathodenröhrchens vorausgesagt werden. Sicherheitshalber wird danach immer noch eine 1min-Kontrollaufnahme gemacht. Bei Einwagen von etwa 300 mg ist nach rund 5 min alles Cd und Zn verdampft. Während des Abbrandes wird der Heizbogen durch einen Horizontaltrieb unter dem Kohlerohr hin- und herbewegt, um ein gleichmäßiges Erhitzen zu ermöglichen. Die Konvektion darf dabei nicht in die des Analysenbogens übergehen; bei Gegenwart höherer Alkalikonzentrationen im Dampf springt sonst der untere in den oberen Bogen über und die Analyse ist unterbrochen. Während der 5-min-Heizdauer brennt das Kathodenröhrchen gerade völlig ab und der Analysenbogen hilft selbst mit, die letzten Reste Zink aus der Probe herauszuheizen. Eine Verwendung längerer Kathodenröhrchen empfiehlt sich nicht, weil sich die leichtflüchtigen Elemente darin zu Beginn der Aufnahme kondensieren.

Als Nachweisgrenze werden bei nicht sehr hohen Alkalikonzentrationen (kleiner als 5 %) praktisch 10^{-4} % Zn erreicht.

Folgende Überlegung bestätigt die Beobachtung:

	Anreicherung
Verwendung einer mehr als 10fachen Substanzmenge	Faktor 10
Aufnahme des gesamten Abbrandes auf ein Spektrum (bei gewöhnlichen Verfahren verteilt man den Abbrand einer Kathodenfüllung auf mindestens 10 Spektren)	Faktor 10
Durch den Flußsäure-Schwefelsäure-Aufschluß	Faktor 2
Resultierende Anreicherung (durchschnittlich)	1:200

An dieser Stelle muß diskutiert werden, ob die Nachweisbarkeit hinreichend und eine eventuelle Steigerung sinnvoll ist. Nach den bisher bekannten Untersuchungen liegt die Allgegenwartskonzentration für Zink nicht sehr weit unter 10^{-4} % Zn. Dagegen ist aber bei Analysen unter 0,0001 % Zn — wenn sie nicht unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen geschehen — mit Fehlern durch die Zinkgehalte des Zimmerstaubes zu rechnen.

Eine eigene Analyse von Zimmerstaub, der sicherlich feinverteilte Reste einer Zinkfarbe enthielt, ergibt 0,3 % Zn. Preuss ([35], S. 14) stellt in ursprünglich reinstem Kohlepulver nach $2^1/_2$monatigem Ausbreiten auf einer offenstehenden Glasplatte 0,0003 % Zn fest.

Aufnahme der Eichkurven

Es werden Eichmischungen mit den anfangs erwähnten Substanzen in den Stufen 0,3; 0,1: 0,03 . . . 0,001 % Zn und 0,1 % Cd unter Verwendung gleicher Chemikalienmengen, wie zu den Gesteins- und Mineralproben, aufgeschlossen. Die Sulfatlösungen nimmt man mit Zn-freiem

Quarzpulver auf, trocknet und homogenisiert sie. Die obere der in Abb. 3 dargestellten Eichkurven ist nach Meßwerten von etwa 50 Analysen gezeichnet. Man braucht zur Fehlerrechnung diese größere Zahl von Meßpunkten. Die mittleren Fehler der Einzelmessung, die nach Kaiser [36] einen übersichtlichen Maßstab für die Güte eines Verfahrens darstellen, sind für jeden Konzentrationswert als Ordinatenstrecke abgetragen.

Es ergibt sich als mittlerer Fehler der Einzelmessung: $f = \sqrt{\frac{\Sigma \Delta^2}{n-1}} = \pm 28\,\%$ und als mittlerer Fehler des Durchschnitts von je 2 Analysen: $f/\sqrt{2} = \pm 20\,\%$.

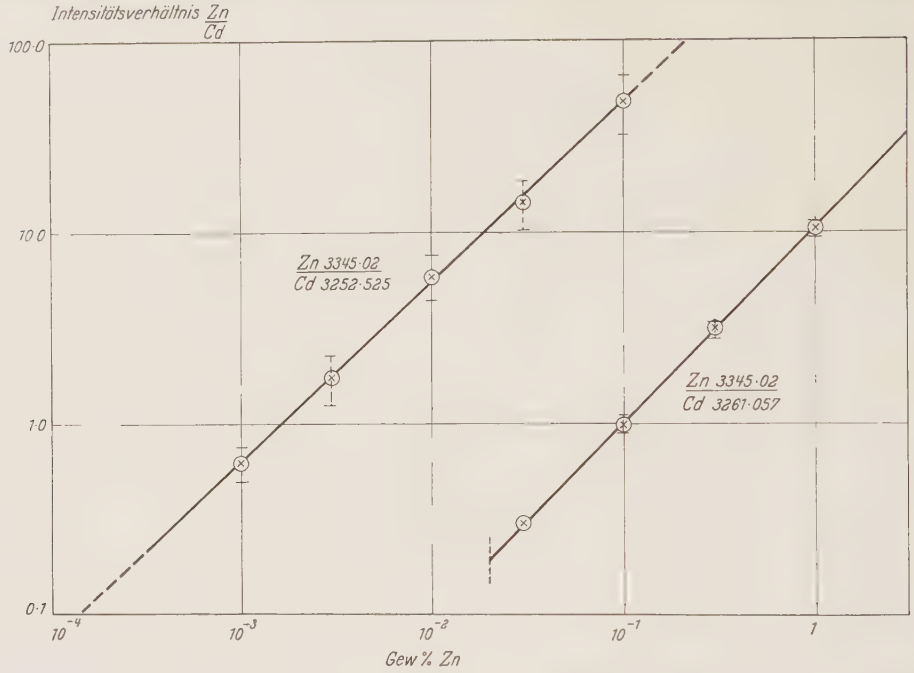

Abb. 3. Eichkurven für die Intensitätsverhältnisse: Zn 3345,02 Å/Cd 3252,525 Å und Zn 3345,02 Å/Cd 3261,057 Å.

Intensitätsverhältnis		
Zn 3345,02 / Cd 3252,525	Zn 3345,02 / Cd 3261,057	*Gew.-%* Zn
—	10,4	1
48,0	0,99	10^{-1}
5,47	—	10^{-2}
0,62	—	10^{-3}

Grundsätzlich werden nämlich von jeder Mineral- und Gesteinsprobe 2 Analysen gemacht.

Damit hat das Verfahren Fehler in der gleichen Größenordnung, wie das gleichzeitig von Ahrens, Shaw und Joensun in Chikago ebenfalls auf Vorschlag von R. Mannkopff entwickelte. Es übertrifft allerdings dessen Nachweisgrenze. Diese Autoren benutzen als Destillationsgefäß einen Graphittiegel. Da sie den Heizbogen unter dem Tiegel anbringen und seine Konvektion in den Abbildungsbogen kommt, müssen sie die Entstehung von CN-Banden durch Tränken des Tiegeldeckels mit Li_2CO_3 hemmen. Hierunter leidet die Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Elementen mit Linien hoher Anregungsspannung und die Reproduzierbarkeit, die nach ihren Worten vielfach nicht sehr gut ist (besonders bei Bestimmung von Karbonaten).

Grundsätzlich ist bei Anreicherungsverfahren dieser Art mit einem höheren Fehler zu rechnen, als bei gewöhnlichen Kohlebogenmethoden, weil die Zahl der Quellen nicht-systematischer Fehler viel größer geworden ist. Von den nach Kaiser [30] eingeteilten 4 Fehlergruppen sind besonders Probenfehler (durch Kombination mit chemischen Methoden) und Lichtquellenfehler betroffen. Die Wanderung des Bogens auf dem verhältnismäßig großen Rand des Kathodenröhrchens ist wesentlich ungünstiger, als die Stabilität der Säule auf einer zugespitzten 5-mm-Kohle mit 1 mm Bohrungsquerschnitt.

Modifizierungen

Geochemische Proben haben in ihrer Zusammensetzung eine große Variationsbreite. Für einige extreme Fälle müssen kleine Änderungen am Analysengang vorgenommen werden:

1. Proben mit hohen Alkaligehalten (Größenordnung gewöhnlicher Granite)

Es wird ohne Asbestschirm gearbeitet, da der Alkaligehalt die Bandenentwicklung schon stark hemmt. Das Kathodenröhrchen darf nur 7 mm lang sein. Es brennt bei der erniedrigten Temperatur langsamer ab. Da die Brenndauer meist 6 min zur völligen Verdampfung des Zinks überschreitet, wird das Kohlerohr *B* benutzt. Die Stromstärke wird im Analysenbogen bis auf 8—8,5 A erhöht. Die größtmögliche Substanzmenge muß eingefüllt werden.

2. Proben mit sehr hohen Alkaligehalten (Salze, Salztone ...)

Mit der gewöhnlich vorbehandelten Substanz erhält man bei diesen Proben wegen der ungünstigen Anregungsbedingungen keine photometrierbare Intensität der Linien. Die störenden Alkalien und Erdalkalien werden deshalb durch eine Sulfidfällung von Zn und Cd getrennt. Die Fällung wird in der heißen, auf 200 cm^3 verdünnten Lösung mit $p_H = 3{,}5$ vorgenommen. Dabei wirkt sich das teilweise noch als Hydroxyd vorhandene Al und Fe^{+++} günstig aus. Der Niederschlag wird mit schwach essigsaurem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, getrocknet, vom Filter abgenommen und aus Kohle *A* im Bogen verdampft.

3. Proben mit hohem Zn-Gehalt (Pflanzenaschen, Minerale)

Mit 0,130 % CdS (= 0,1 % Cd) gemischt, können sie aus der gewöhnlichen Kathode nach dem eingangs beschriebenen Verfahren verdampft werden. — Die Intensitätsgleichheit von Zn 3345,02 Å und Cd 3552,523 Å liegt etwa bei 10^{-3} % Zn. Bei 10^{-1} % Zn wird wegen des großen Wertes des Intensitätsverhältnisses die Benutzung dieser Linie ungünstig, während die Cd-Linie 3261,057 Å hier mit der Zn-Linie intensitätsgleich ist. Allerdings hat diese eine Anregungsspannung von 3,78 eV und eignet sich nur für Proben mit K_2O-Konzentrationen bis 3,5 % (oder Na_2O 8 %). Die höheren Zinkwerte treten fast ausschließlich in alkalifreien Erzen auf, so daß konstante Bedingungen verhältnismäßig leicht eingehalten werden können. Hierauf muß besonders sorgfältig geachtet werden. — Die in Abb. 3 dargestellte untere Eichkurve für dieses Linienpaar ist nach 20 Meßwerten gezeichnet. Der mittlere Fehler der Einzelmessung liegt bei 10 %. Die Fehler der einzelnen Abbrandphasen (Schwankungen um den Mittelwert) liegen etwas höher, was bei der Differenz der Anregungsspannungen zu erwarten ist.

Wenn das in diesen Abschnitten beschriebene Verfahren mit seinen Varianten in dieser Form zur praktischen Anwendung übernommen wird, soll damit nicht gesagt sein, daß es keine Verbesserungsmöglichkeiten mehr gibt. Es ist jetzt für den hier vorgesehenen Zweck wohl in Empfindlichkeit und mittlerem Fehler ausreichend. Über geochemische Untersuchungen hinaus eignet es sich sicher auch zur Analyse organischer Proben.

Methodik einer Trennung des als Sulfid vorkommenden Zinks von dem in Silikaten vorhandenen

Die oben erwähnte Schwierigkeit, CdS und Zinksilikat gleichzeitig zu verdampfen, läßt sich zu einem Trennungsverfahren auf Grund fraktionierter Destillation ausnutzen.

Es werden pulverisierte Gesteinsproben mit zugemischten 0,13 % CdS verwandt. Die Apparatur ist im Grunde dieselbe, wie zur Analyse. Bei der Erhitzung der Probe steigt die Temperatur im Destillationsrohr mit der Zeit von Zimmertemperatur beim Zünden bis auf rund 2000° C an, wenn man das Kohlerohr als Anode eines mit 8 A betriebenen Heizbogens benutzt. Die fortschreitende Destillation wird durch Spektralaufnahme von 30-sec-Abbrandphasen verfolgt.

Gleichzeitig muß die mittlere Außentemperatur des Verdampfungsrohres pyrometrisch gemessen werden. Nach 2 min ist die Innentemperatur auf etwa 1850° C bei einer Außentemperatur von 1250° C angestiegen. Die Messung wird durch spektralen Nachweis von Sn bei Erreichen des Siedepunktes von SnO_2 ermöglicht. Die hohe Differenz Außen-Innentemperatur läßt sich wohl durch das Zusammenwirken von Heizbogen und Joulscher Wärme des Stromes von 8 A einerseits und Wärmeverlust durch Strahlung und Konvektion andererseits erklären*.

Mit ansteigender Rohrtemperatur verdampfen bei Erreichen ihrer effektiven Siedepunkte nacheinander das zugemischte CdS, eventuell vorhandenes ZnS und das in Silikaten vorkommende Zink der Untersuchungssubstanz. Dieses Nacheinander soll zur geochemischen Trennung benutzt werden.

Bei der bisher verwendeten Schaltung ist der Temperaturanstieg mit der Zeit zu steil, so daß sich die Bereiche fraktionierter Destillation überschneiden. Man muß also die mittlere Heizinnentemperatur auf die Größenordnung der Siedepunkte von Cadmium und Zink, auf etwa 1000° C erniedrigen. Mit dem direkten Heizbogen erreicht man das nicht, da seine Stromstärke nicht beliebig herabgesetzt werden kann, ohne Abreißen und unregelmäßigen Brand zu verhindern. Es wird also unter dem freien Ende des Destillationsrohres quer zu seiner Längsrichtung ein horizontal liegender, gesonderter Kohlebogen angebracht, dessen Anode mit dem Heizrohr verbunden ist. Dieser Bogen heizt durch seine Konvektion. Durch Änderung des Abstandes läßt sich die Heiztemperatur beliebig variieren.

Allgemein wird ein Abstand von 1 cm eingehalten. Am anderen Ende des Destillationsrohres heizt der Anregungsbogen mit abbrennendem Kathodenröhrchen die Probe immer stärker; ein Kathodenröhrchen, das länger als 9 mm ist, verzerrt das Ergebnis, weil sich in ihm die Destillate zunächst kondensieren. Der Innentemperaturanstieg mit der Zeit ist bei diesen niedrigen Heiztemperaturen erheblich geringer, da kein Strom durch das Rohr fließt. Beim Siedepunkt des Magnesiums (1100° C) sind Innen- und Außentemperatur etwa gleich. Die Stromstärke im Anregungsbogen ist wieder 7 A, die im Heizbogen durchschnittlich 5 A. Für diesen Zweck ist der Widerstand R_3 parallel zum Heizbogen geschaltet. Die übrigen Daten sind dieselben wie zur Analyse.

Anfangs wird durch folgende Probenkombination:

CdS und metallisches Zink,	CdS und Hemimorphit,
Zn allein,	CdS und Willemit,
CdS und ZnS,	CdS, ZnS und Willemit,
CdS und Gahnit ($ZnAl_2O_4$)	

festgestellt, daß die Sulfide im Rohr reduziert werden und elementar abdestillieren. Das Erscheinen von Cd im Spektrum entspricht also etwa einer Rohrinnentemperatur von 760° C, das des als Zinkblende vorliegenden Zinks einer von etwa 900° C. Das Zn der Silikate erscheint jeweils nach Erreichen der Zersetzungstemperaturen der Silikate. Die Reaktionen nach dem Schmelzen der Silikate sind in ihren Einzel-

* Mit Außentemperatur ist immer eine mittlere Temperatur der ungleichmäßig erhitzten Außenwand der Destillationskohle gemeint.

heiten nicht untersucht worden. ZnO sublimiert bei etwa 1400° C ab. Das im Gahnit vorkommende Zn erscheint ebenso spät wie das der Silikate. Dasselbe ist dann von Zink zu erwarten, das in den Magnetiten der Gesteine vorkommt.

Auswertung

Von den anfangs angeführten Proben bekannter Zusammensetzung und Konzentration werden Diagramme hergestellt, in die die Brennzeit als Abszisse und die geschätzte Intensität von Cd und Zn als Ordinate eingetragen ist. Man erhält dann eine Intensitäts-Zeit-Kurve von Zink und eine von Cadmium für jede Mineralkombination. Den einzelnen Diagrammen wird die Außentemperatur-Zeit-Kurve überlagert, um eine Kontrolle für irgendwelche Unstetigkeiten im Abbrandverlauf zu haben. Die Diagramme werden mit denen unter gleichen Bedingungen aufgenommener Gesteine verglichen, um deren Anteile der in Frage kommenden Komponenten abzuschätzen. Sind Zn und Cd als Sulfid vorhanden, so liegen die beiden Intensitätsmaxima nahe zusammen (30 sec Zwischenraum). Die Intensitätskurve des Zn der Silikate schneidet die Cd-Kurve bei schon stark abgeklungener Cd-Intensität, oder es sind überhaupt beide Kurven getrennt. Kommt Zink als Zinkblende und im Silikat vor, so hat die Intensitätskurve 2 Maxima. Als ein Beispiel dieser Art ist der Destillationsverlauf einer Lias-ε-Probe von Echte in seinen Spektren in Abb. 4 dargestellt. Das Cd-Maximum liegt in den ersten 30 sec des Abbrandes, das des Zn aus ZnS im 2. Spektrum. In Spektrum 3 ist die Zn-Intensität sehr schwach, in 4 und 5 fehlt sie vollständig, um dann wieder langsam anzusteigen. Das Maximum des aus dem Silikat stammenden Zinks erhält man meistens nur durch Ersatz des indirekten Heizbogens durch den direkten. Im abgebildeten Beispiel liegt dieses Maximum im 10. Spektrum. — Zum Vergleich von Destillationsverfahren und Abbrand einer Probe aus der gewöhnlichen 5-mm-Kathode sind 3 Spektren des Bogenverfahrens mit derselben Substanz, deren Linienreichtum auffällt (Spektren 1a—3a), beigefügt.

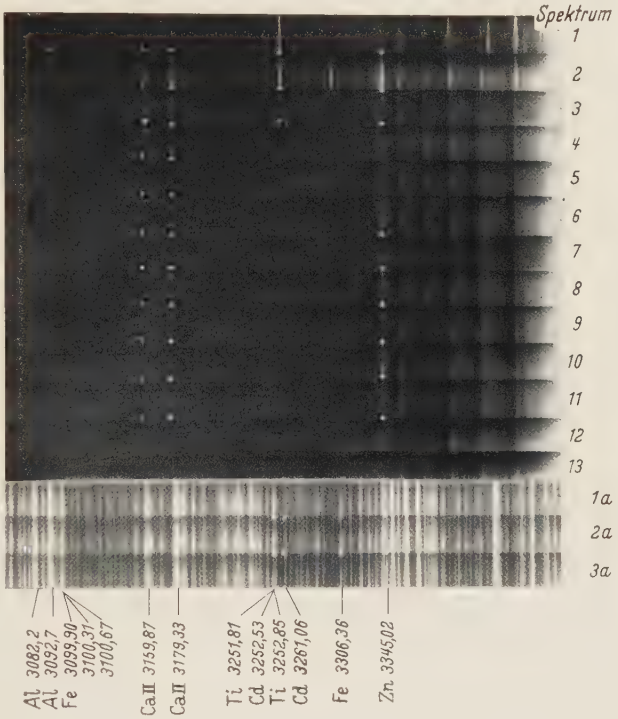

Abb. 4. Destillationsverlauf der Schieferprobe des Lias ε, Echte bei Northeim (Hann.) (Spektrum 1—13). Belichtung je 30 sec. Gewöhnliche Spektralaufnahme derselben Probe (Spektrum 1a—3a). Belichtung je 30 sec.

Das Verhältnis ZnS zu silikatisch vorkommendem Zn kann man nur abschätzen. Wegen des Temperaturanstiegs hat das später verdampfende Zn günstigere Anregungsbedingungen, als das frühere; seine Intensität darf deshalb nicht so hoch bewertet werden, wie die des Zn aus der Zinkblende. Die untere Grenze der Trennungsmöglichkeit liegt etwa bei 0,001 % Zn. Gewöhnliche Granite, die ohnehin durch ihren Alkaligehalt die Intensität erniedrigen, können also nicht mehr untersucht werden. Die Empfindlichkeit eines solchen Verfahrens läßt sich natürlich durch größeren apparativen Aufwand, z. B. durch Vergrößerung des Destillationsgefäßes, steigern. Allerdings wird ein Bogen dieses vergrößerte Rohr nicht mehr gleichmäßig heizen. Die Benutzung von Bläsersubstanzen, die bei niedriger Temperatur gasförmige Zersetzungsprodukte liefern, wirkt sich bei vergrößertem Volumen sicher günstig aus.

Es erscheint möglich und anregenswert, derartige Apparaturen zu verbessern. Ähnliche Verfahren werden sich zu geochemischen Untersuchungen vielfach verwenden lassen. In dieser Arbeit soll mit der Trennungsmethode festgestellt werden, ob die Zinkblende außerhalb der Lagerstätten am Zinkgehalt der Gesteine wesentlich beteiligt ist.

Der Zinkgehalt der Minerale magmatischer Entstehung

Die Analysen werden an Mineralen ausgeführt, die größtenteils durch Auslese unter dem Stereomikroskop oder durch Trennung mit Bromoform aus gepulverten, grobkörnigen Eruptivgesteinen gewonnen worden sind.

Leider ist die Technik der Herstellung monomineralischer Präparate für geochemische Untersuchungen vor allem bei feinkörnigen Gesteinen noch nicht sehr vollkommen. In unserem Falle sind z. B. von Graniten Biotitkonzentrate durch Schweretrennung mit Bromoform im Scheidetrichter hergestellt worden. Wenn man die von Piller [38] angegebenen Zahlen benutzt, muß man durchschnittlich mit einem Schwermineralgehalt von etwa 10% des Biotitkonzentrates rechnen.

Ein kleiner Teil des Untersuchungsmaterials stammt von monomineralischen Anreicherungen und Lagerstätten. Es wird zunächst nur auf gesteinsbildende Mineralien außerhalb metamorpher Serien Wert gelegt. Analysen aus der Literatur sind je nach Güte des verwendeten Bestimmungsverfahrens neben den eigenen zitiert und zur Vergrößerung des Überblicks verwertet. (Sie sind mit * und Namen des Autors versehen.)

Die Minerale sind in der Reihenfolge der Ausscheidung aus dem Magma in 3 Gruppen eingeteilt:

a) Entmischung im flüssigen Zustand,
b) Früh-, Haupt- und Spätkristallisation,
c) pegmatitische, pneumatolytische und hydrothermale Phase.

a) In ihren Untersuchungen über die Geochemie des Rheniums zitieren I. und W. Noddack [39] eine Analyse der Mischung von 35 Magnetkiesen, 10 primären Pyriten, 8 Pentlanditen und 4 Nickelpyriten von verschiedenen bekannten Vorkommen. Die meisten Magnetkiese stammen aus Norwegen. Einen Vergleich irdischer und kosmischer Vorkommen sollen Troilitanalysen ermöglichen. Um die chalkophile Tendenz des Zinks zu zeigen, sind Werte von Meteoreisen beigefügt. Aus der Gesamtanalyse der irdischen primären Kiese geht hervor, daß die Affinität des Zinks zu Schwefel geringer ist, als die von Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer.

		% Zn
1.*	Durchschnittsmischung 57 magmatischer Sulfide irdischer Vorkommen (I. und W. Noddack)	0,85
2.*	5 Troiliteinschlüsse großer Eisenmeteoriten (I. und W. Noddack [10a])	0,153
3.*	3 Troilite von Corrizatillo, Russel Gulch Toluca (V. M. Goldschmidt [13d])	je 0,20
4.*	Troiliteinschlüsse im Meteoreisen von Cañon Diablo (V. M. Goldschmidt [13d])	0,60
5.	Iron shale vom Meteoreisen von Cañon Diablo	0,0029
6.*	16 Meteoreisen verschiedener Herkunft (I. und W. Noddack [10a])	0,0115

In der Größenordnung stimmen irdische und kosmische Entmischungsbildungen gut überein.

b) Im Übergang von den liquidmagmatischen Genesen zu den frühen silikatischen Ausscheidungen stehen Chromite, Picotite und Magnetite.

		% Zn
7.	Fördererz von Kiruna (Schweden) (Magnetit-Apatit-Lagerstätte mit durchschnittlich 65% Fe)	0,0006
8.*	Ilmenit-Magnetit-Konzentrat aus basischen Gesteinen von Minnesota (E. B. SANDELL)	0,03—0,04
9.	Titanomagnetitkonzentrat (mit Chromitkomponente) aus Feldspatbasalt Hoher Hagen	$\leq$ 0,02 (Abschätzung)

GOLDSCHMIDT hat nach seinen Untersuchungen schon darauf hingewiesen, daß ein Teil des Zinks der Eruptive in den oxydischen Eisenerzen zu suchen ist.

Die analysierten Olivine zeigen in ihrem Zinkgehalt eine auffallende Konstanz:

		% Zn
10.	Olivin von Nordre Björkedal, Söndmöre (Norwegen)	0,0046
11.	Olivinfels Nysäter bei Grua (Norwegen) (Kontaktpneumatol. Lagerstätte des Nordmarkit im nördlichen Oslogebiet)	0,0041
12.	Olivin Aetna (Feldspatbasalt)	0,0051
13.	Olivinknolle aus dem Melilithbasalt des Westberges bei Hofgeismar	0,0052
14.	Olivinknolle I aus dem Feldspatbasalt des Hohen Hagen bei Dransfeld	0,0065
15.	Olivinknolle II	0,0050

Die Analysen 14 und 15 zeigen, daß die Unterschiede innerhalb eines Aufschlusses genau so groß sind, wie die zwischen den verschiedenen Vorkommen. Die Schwankungen um einen Mittelwert von $D = 0{,}0051$ % Zn sind nicht viel größer als die durch den Fehler der Bestimmung zu erwartenden.

Die untersuchten Pyroxene haben keinen erheblich höheren Maximalwert, aber eine andere Variationsbreite. Dies ist wohl auf die, mit den Olivinen verglichen, weit größeren Unterschiede in den Hauptkomponenten zurückzuführen:

		% Zn
16.	Diallag aus dem Gabbro des Radautales bei Harzburg	0,0044
17.	Pyroxen aus Blue ground, De Beers Mine, Kimberley	0,0019
18.	Augit, Monte Rosso (Ätna) (Feldspatbasalt)	0,0079
19.	Diopsid aus dem Melilithbasalttuff des Westberges bei Hofgeismar	0,0016

Ein auffallender Anstieg der Durchschnittskonzentration an Zink ist in der Hornblendegruppe festzustellen:

		% Zn
20.	Amphibolit von Håverstad (Norwegen)	0,0066
21.	Hornblende, Skudesundsskjär Barkevik (Langesundfjord) (basaltische Hornblende — „Barkevikit")	0,052
22.*	Amphibol aus dem Devils' Slide-Granit, New England (Fe^{3+}-reich, aus der Riebeckitreihe) (GOLDICH [15a])	0,16
23.*	Hastingsit-Hornblende (ähnlich basalt. Hornblende) aus dem Plagioklasgranit 11 km SSO Norrtälje, Zentral-Roslagen, Schweden (LUNDEGÅRDH)	0,04
24.*	Gemeine Hornblende (mit Biotit) vom Mellingeholm-Gabbro-Massiv, Zentral-Roslagen, Schweden (LUNDEGÅRDH [16b])	0,03
25.*	Hornblende (Mg-reich) (mit etwas Magnetit und Serpentin) aus verändertem Peridotit, Grovstanäs-Massiv, Zentralschweden (LUNDEGÅRDH [16b])	0,025

Der höchste Zn-Wert entspricht der eisenreichsten, der aufgeführten Hornblenden. Die Analyse 21 stellt mit $D = 0{,}052$ den Durchschnittstyp dar.

Anreicherungen von der gleichen Größenordnung findet man im Zinkgehalt der Biotite:

		% Zn
26.	Biotit aus Granit von Hauzenberg (Bayerischer Wald)	0,038
27.	Biotit aus Steinberggranit, Marktredwitz (Fichtelgebirge) Redwitzitkontakt in der Nähe	0,017
28.*	Biotit aus Brockengranit (Harz) (Ottemann [14])	0,022
29.*	Biotit aus Wurmberggranit (Harz) (teilweise chloritisiert) (Ottemann [14])	0,0055
30.*	Biotit aus Town-Mountain-Granit Texas, (Sandell und Goldich [15a])	0,037
31.*	Biotit aus porphyrischem Ganggestein (Llanit) Babyhead, Texas (Sandell und Goldich [15a])	0,11
32.*	Biotit des Eruptivs von Jamestown, Colorado (J. M. Bray [40])	0,193
33.	Biotit aus Jöl, südlich Sarpiborg	0,0072
34.	Biotit aus Pegmatit an der unmittelbaren Grenze zum Amphibolit, Håverstad (Norwegen)	0,026

Im Durchschnitt haben diese meist aus Graniten stammenden Biotite einen Zinkgehalt von $D = 0{,}051\,\%$.

Die Feldspäte haben mindestens um eine Größenordnung tiefer liegende Werte. Die Feldspat-Mischkristallreihe zeigt eine Abnahme des Zinkgehaltes vom Anorthit zum Albit. Die Analysenergebnisse des Orthoklas (Sanidin) liegen über denen des Albit:

		% Zn
35.	Bytownitfels vom Italheimsklar bei Nöredal (Norwegen)	0,0026
36.	Labrador aus dem Gabbro Radautal bei Harzburg	0,0018
37.	Labradorfels (nordisches Geschiebe) idiomorpher Labrador. Möglicherweise durch Verwitterung verändert	0,0005
38.*	Albit aus dem Wurmberggranit (Harz) (Ottemann [14])	0,0001
39.*	Albit aus dem Granit von den Sommerklippen (Harz) (Ottemann [14])	0,00007
40.	Sanidin aus dem Drachenfelstrachyt	0,00075
41.	Orthoklas aus dem Steinberggranit (Fichtelgebirge), Marktredwitz	0,0002
42.*	Orthoklas aus Schluchseegranit (Schwarzwald) (Ottemann [14])	0,00046

Im Orthoklas des Wurmberggranits (Harz) konnte Ottemann kein Zink nachweisen. Die Angaben von Lundeågrdh für Feldspäte und Quarz lassen sich nicht verwerten, weil er nur eine obere Grenze der möglichen Konzentration im Bereich von 0,0005 bis 0,0015 % Zn angibt. Da die Feldspäte die weitaus häufigsten Minerale sind, wurde auf diese Abschätzungen zugunsten der oben zitierten genaueren Werte verzichtet.

Ottemanns Analysen des Plagioklas und Diallag von Harzburg scheinen, verglichen mit den eigenen Werten der analogen Minerale, an stark verändertem Material ausgeführt zu sein. (Er weist unter anderem Schwefel, Arsen und Chlor im Diallag nach.) Sie fallen auch aus der Reihe der nach den bisherigen Kenntnissen zu erwartenden Ergebnisse heraus. Mit anderen, von Ottemann an gleichen oder ähnlichen Proben durchgeführten Untersuchungen herrscht wesentlich bessere Übereinstimmung.

Die Zinkwerte von Muskoviten liegen in derselben Größenordnung wie die von Orthoklasen:

		% Zn
43.	Muskovitschiefer von Guttenstein (Kärnten)	0,0011
44.	Pegmatit-Muskovit (feinschuppig) von Mattkär-Kimito (Finnland)	0,0002
45.	Pegmatit-Muskovit Fazenda-Caracol-Romeo, Minas Geraës (Brasilien)	0,00085

Erämetsä [41] bestätigt durch seine Untersuchungen an finnischen Muskoviten die Ergebnisse. Er findet in Phlogopiten weniger und in Muskoviten erheblich weniger Zink als in Biotiten.

Der Zinkgehalt von Quarz liegt häufig unter der Nachweisbarkeitsgrenze der analytischen Verfahren:

		% Zn
46.*	Quarz des Wurmberggranits (Harz) (grau, mit Einschlüssen), (Ottemann [14])	0,0008
47.	Quarz von Dörentrup (sedimentäres Vorkommen)	0,0000

c) Eine Reihe der zuletzt genannten Minerale gehört thermisch schon in den Bereich der pegmatitischen, pneumatolytischen und hydrothermalen Bildungen. Die Schwerpunkte der 3 Phasen, die in dieser Reihenfolge hintereinander liegen, haben spezifische Mineralparagenesen. Als Untergrenze der pegmatitisch-pneumatolytischen Phase gibt H. Schneiderhöhn [42] 400—350° C an.

Zu den oben erwähnten Mineralen der Spätkristallisation: Orthoklas, (Biotit), Muskovit und Quarz treten unter anderem als typische Pegmatitminerale: Topas, Turmalin, Lithiumglimmer und Beryll. Der Zinkgehalt ist auch in diesen Paragenesen noch relativ niedrig:

		% Zn
48.*	Turmalin vom Wurmberg (Harz) (Ottemann [14])	0,003
49.*	Turmalin Thale (Harz) (Ottemann)	0,0001
50.*	Turmalin vom Königskopf (Harz) (Ottemann [14])	0,0011
51.*	Turmalin vom Sonnenberg (Harz) (Ottemann [14])	0,0013

Lokale Varietäten können nach Rankama und Sahama ([32], S. 710) einen höheren Zinkwert haben. Nach Abschätzung von Ottemann haben 2 von Böse [34] untersuchte Berylle von Australien und Brasilien einen Zinkgehalt in der Größenordnung von 0,005—0,001%. Eigene Abschätzungen an Spektralaufnahmen von Lepidolithen von S. Diego, Rozena (Mähren) und Hebron (Maine) ergeben eine obere Grenze von 0,001% Zn. Der Magnetit des Pegmatits von Aspö, südlich Runmarö (östliches Zentralschweden), hat nach Lundegårdh [16b] 0,003—0,005% Zn. Wenige Pegmatitlagerstätten führen etwas Zinkblende.

Mit ausklingender Feldspatbildung ist der Höhepunkt der pneumatolytischen Phase erreicht. Charakteristisch sind Topasierungen, Turmalinisierungen, Bildungen von Lithiumglimmer/Serizit und Zinnsteinimprägnationen des Nebengesteins (Greisenbildung). Das Zink tritt hier zum ersten Male in größeren Konzentrationen auf. Bei der Greisenbildung geht es höchstwahrscheinlich in den Zinnwaldit, zum Teil in den Spodumen. Eine Durchschnittsmischung von 24 meist erzgebirgischen Greisen hat 0,16% Zn (Zusammensetzung der Mischung siehe v. Engelhardt, „Geochemie des Bariums“ [43], S. 204.)

		% Zn
52.	Zinnwaldit von Zinnwald	0,005
53.*	Spodumen von S. Diego (Californien) (W. T. Schaller, „Mineralchemie“; Doelter [44])	0,36

Zinnstein hat gewöhnlich nur Zinkgehalte in der Größenordnung von 0,001% Zn (Abschätzung an Spektralaufnahmen von Zinnsteinen von 5 verschiedenen Lagerstätten). Als Zinkblende liegt das Zink in den Greisen nicht vor, wie durch fraktionierte Destillation des Analysenmaterials festgestellt wird. Somit liegt der Schluß nahe, daß die größere Zinkmenge im Zinnwaldit zu suchen ist, der durchschnittlich $^1/_3$ des Gesteins ausmacht. Lepidolith führt analog Muskovit nur sehr geringe Zinkmengen.

Treffen die in der pneumatolytischen Phase zusammen mit HCl, H_2S usw. abdestillierenden gasförmigen Schwermetallverbindungen (Halogenide) auf Karbonatgesteine, so kommt es zur Bildung kontaktpneumatolytischer Lagerstätten und Skarne. Der Zinkgehalt der Gase bildet jetzt zum ersten Male in der magmatischen Abfolge in größerem Maße eigene Minerale. Das Gleichgewicht $ZnCl_2 + H_2S \rightleftharpoons ZnS + 2HCl$ verschiebt sich nach rechts, sobald sich HCl mit Karbonaten umsetzen kann. Als Beispiele derartiger Bildungen können Lagerstätten im Oslogebiet, in Idaho, Neu-Mexiko und Ostsibirien gelten. Rezente Fumarolen lassen eine direkte Beobachtung der Mineralbildung aus den heißen, vulkanischen Dämpfen zu. In Fumarolenablagerungen des Stromboli im Thyrenischen Meer findet man Zn, Sn, Pb, Bi und Cu in löslichen Verbindungen ([32], S. 188).

	% Zn
54. Schlammvulkan Insel Vulcano (Probe mit einem Wassergehalt von 50 %) . .	0,0029

Eingehende Untersuchungen der Fumarolentätigkeit im „Tal der 10000 Dämpfe" in Alaska liegen von Zies [45] vor. Pb, Zn und Sn werden nahezu in allen Inkrustationen gefunden. Mehrere Tonnen gut kristallisierten Magnetits wurden vor 1923 in Reaktion zwischen Eisen- und Schwermetallhalogeniddämpfen mit Wasserdampf gebildet. Dieser Magnetit enthält 0,47 % Zn. 1923 ließ die Fumarolentemperatur nach und fiel unter den Kondensationspunkt des Wassers. Die sauren Gase gingen in Lösung, aller Magnetit wurde zersetzt und an seiner Stelle bildeten sich Pyrit, Hämatit, Bleiglanz, Zinkblende und weitere Minerale aus.

	% Zn
55.* Bimsstein aus dem „Tal der 10000 Dämpfe" (Durchschnitt von 2 Proben) [32]	0,0062

Von den Druck-Temperatur-Verhältnissen der pneumatolytischen Phase bis herunter zu Normalbedingungen kann man die Bildung von Zinksulfid verfolgen. Der Schwerpunkt liegt im hydrothermalen Bereich in der Zink-Blei-Silber-Formation, nachdem von der Gold-Silber- über die Kies-Kupfer-Formation ein Anstieg zu verfolgen ist. Die Pyrite der Kiesformation enthalten schon bemerkenswerte Zinkkonzentrationen, die aber großenteils in feinkristallinen Zinkblendeverwachsungen vorliegen.

	% Zn
56.* Schwefelkies von Tharsis (Rio Tinto Bez.) (polarographische Betriebsanalyse der Duisburger Kupferhütte)	1,72
57.* Schwefelkies von Rio Tinto (s. oben!).	2,95

Der Zinkblendeanteil nimmt von der Zink-Blei-Silber- bis zur oxydischen Formation wieder stetig ab. In der hydrothermalen Phase kommen als wirtschaftlich wichtige Zinklieferanten die Gänge und die metasomatischen Bildungen in Frage. Das Vorkommen des Zinks in Lagerstätten kann hier nur gestreift werden. Mit den hiermit zusammenhängenden mannigfaltigen Problemen befaßt sich die spezielle Literatur. Ebenso kann die Geochemie der selbständigen Zinkminerale nur untergeordnet behandelt werden.

Geochemische und kristallographische Zusammenhänge

Verfolgt man die Konzentrationsabnahme und -zunahme von Zink in den Mineralen der magmatischen Folge, so bestätigt sich zunächst die Feststellung von Goldschmidt [13a], daß das Zink ein chalkophiles Element ist. Sein Charakter zeigt sich eigentlich erst in der hydrothermalen Phase. Der Zinkgehalt irdischer und

kosmischer Magnetkiese ist relativ niedrig. Er müßte 3% (gegenüber 0,85%) ausmachen, wenn das Zink-Schwefel-Verhältnis in diesen Sulfiden nur dasselbe sein sollte wie im Durchschnitt der Gesteine.

Nach den Goldschmidtschen Theorien über Abfangen und Tarnen muß das Zink mit einem Ionenradius von $r = 0{,}83$ Å bevorzugt in Mineralen von $Fe^{\cdot\cdot}$ (0,83 Å), $Cr^{\cdot\cdot}$ (0,83 Å), $Co^{\cdot\cdot}$ (0,82 Å), $Ti^{\cdot\cdot}$ (0,80 Å), $Mg^{\cdot\cdot}$ (0,78 Å), $Ni^{\cdot\cdot}$ (0,78 Å) und $Mn^{\cdot\cdot}$ (0,91 Å) eingebaut werden. Die Analysen haben gezeigt, daß das Vorkommen von Zink häufig nicht in einem bestimmten Verhältnis zu dem dieser Elemente steht. Neben den Ionengrößen und Ladungen spielt in der geochemischen Tendenz der Elemente der bevorzugte Bindungstyp eine erhebliche Rolle. H. Neumann [46] hat in einer detaillierten Untersuchung darauf aufmerksam gemacht, daß das Zink in den meisten Strukturen, in denen es zu den Hauptkomponenten gehört, die Koordinationszahl 4 hat. Würde man Zink, Sauerstoff und Schwefel als Ionen annehmen, so ist das Kation-Anion-Verhältnis in einem Fall 0,63, im anderen 0,48. Es fällt damit gegenüber diesen beiden in der Gesteinsbildung wichtigsten Anionen im Falle reiner ionarer Bindung mitten in den Bereich der Radienverhältnisse, die die Koordinationszahl 6 verlangen. Die Viererkoordination läßt sich aus der Tendenz des Zinks zu homöopolarer Bindung erklären. Die Elektronenkonfiguration des Zn ermöglicht in dessen Verbindungen höhere homöopolare Bindungsanteile, als die des Mg und $Fe^{\cdot\cdot}$. Die Viererkoordination, die sich aus den 4 an der Bindung beteiligten Elektronenpaaren ergibt, erfordert bei gleichen Winkeln zwischen den Bindungsrichtungen die tetraedrische Umgebung des Zn in der Zinkblende. Diese tritt auch bei der anderen Modifikation des ZnS, dem Wurtzit, und dem im selben Gitter kristallisierenden Zinkit (ZnO) auf. Die Atomradien bei tetraedrischer Umgebung von Zn = 1,31 Å und S = 1,04 Å ergeben einen Atomabstand von 2,35 Å, während der Ionenabstand 2,57 Å sein würde. Bei Zn-O ist der Atomabstand 1,96 Å, während der von Ionen 2,15 Å sein müßte. Neumann führt eine Reihe von selbständigen Zinkmineralen an, in denen das Zink in Viererkoordination vorkommt: Willemit (Zn_2SiO_4), Hemimorphit [$Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$], Gahnit [(Mn, Fe, Zn) Al_2O_4] usw. Ausnahmen sind vor allem der dem Kalzit isotype Smithonit und der Saukonit aus der Montmorillonitgruppe. Später soll auf diese beiden Minerale gesondert eingegangen werden. Die den häufigen gesteinsbildenden Fe-Mg-Mineralen (wie Olivin, Pyroxen, Amphibol ...) isotypen Zinkstrukturen zeichnen sich durch Unbeständigkeit aus. Nur selten, und dann unter außergewöhnlichen metamorphen Bedingungen, bilden sich isotype Strukturen mit höherem Ersatz des $Fe^{\cdot\cdot}$-$Mn^{\cdot\cdot}$ durch $Zn^{\cdot\cdot}$. Diese Bedingungen scheinen z. B. auf der Kontaktlagerstätte Franklin Furnace—Sterling Hill (New Jersey) verwirklicht zu sein, von der einzigartige Vorkommen von Roepperit (Zn-Olivin), Jeffersonit (Zn-Pyroxen mit 3% ZnO oder 10% (Fe, Mn, Zn) O [48]) und Zn-Amphibol (Na-Amphibol mit 3,76% Zn [49]) beschrieben werden. Häufig oder ständig wird Zn in bemerkenswerten Konzentrationen in folgenden Mineralen gefunden: Tetraedrit (bis 10% Zn), Germanit (Zinkblendestruktur), Hausmannit, Stromeyerit (CuAgS), Danalith [$(Mn, Fe, Zn)_8Be_6Si_6O_{24}S_2$] usw., in denen es grundsätzlich in Viererkoordination auftritt.

Als Musterbeispiel kann das HgS gelten. Der Zinnabarit mit NaCl-Struktur nimmt kein Zn, der Metazinnabarit im Zinkblendetyp bis 5% Zn auf. Unter Voraussetzung ionarer Bindung würde man keinen Ersatz des $Hg^{\cdot\cdot}$ (1,12 Å) durch Zn vermuten.

Diese Beispiele zeigen, daß man eine geochemische Häufung von Zn nicht grundsätzlich in Verbindungen von Kationen mit gleichem Ionenradius suchen darf.

Neumann geht so weit, das Zn der Gesteine wegen der oben erwähnten Tendenz zur Viererkoordination (und der Sechserumgebung des $Mg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ in den meisten gesteinsbildenden Mineralen) in den Mineralen mikroskristallin anhaftender Zinkblende zu vermuten. Diese Vermutung soll in einem der folgenden Abschnitte experimentell direkt widerlegt werden. Zunächst soll ein indirekter Weg durch Kombination der Mineralanalysenergebnisse und kristallographischer Überlegungen eingeschlagen werden. Untersuchen wir unter dem Gesichtspunkt der Bindungstendenz noch einmal die magmatische Folge. Die Magnetkiese haben NiAs-Struktur; die begrenzte Neigung, in die Sechserkoordination des $Fe^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ hineinzugeben, ist an der relativ geringen Zn-Konzentration in diesen Verbindungen sichtbar.

Das MgO, FeO und MnO kristallisiert im NaCl-Typ. In den meisten gesteinsbildenden Mineralen kommen diese 3 Kationen in Sechserumgebung vor. Der Zinkgehalt des Magmas geht also nur begrenzt in die Oktaeder dieser Strukturen hinein, wie an den Olivin- und Pyroxenuntersuchungen sichtbar wird. Die Möglichkeit eines stabilen Zn-Feldspats ist von Schiebold [50] thermodynamisch untersucht worden. Nach seinen Abschätzungen ist die Bildungswärme der Oxyde der Feldspatkomponenten höher, als die des Feldspats, wodurch er beweist, daß diese Verbindung unter Normalbedingungen instabil ist. Die Bindung an 16 umgebende Sauerstoffatome dieser Struktur ist auch für Mg und Fe nicht stabil. Wir finden Magnesium, zweiwertiges Eisen und Zink nur in Spuren in Feldspäten, wie aus den Analysen hervorgeht. Die oben angeführten Zinkwerte zeigen außerdem, daß anorthitreiche Plagioklase und Orthoklase gegenüber albitreichen bevorzugt werden, was nach den Größenverhältnissen zu erwarten ist.

Die höchsten Zinkkonzentrationen unter den wichtigen gesteinsbildenden Mineralen haben Amphibole und Biotite. Für diese Tatsache sollen 2 mögliche Erklärungen angeführt werden. Die ältere Anschauung stellt sich die Übergänge zwischen homöopolarer und heteropolarer Bindung als Deformation der Elektronenhülle des einen Verbindungspartners durch die Ladung des anderen vor. Auf unser Beispiel angewandt: In seiner Bindung an Sauerstoff und Schwefel hat Zink — wie wir oben gesehen haben — einen so starken homöopolaren Anteil, daß die sterisch nicht erforderliche Viererkoordination bevorzugt wird. Ist das Zn^{++} jetzt statt durch O^{--} teilweise oder völlig durch OH^{-} umgeben, so ändert sich die Bindung mit der anderen Deformierbarkeit der Liganden. Nach Fajans und Joos [51a] wirkt ein in die Ionenhülle eindringendes Proton stabilisierend und erniedrigt damit deren Polarisierbarkeit. Der in der Elektronenhülle steckenbleibende H^{+}-Kern wirkt um so verfestigender auf diese Elektronenhülle des Anions, je leichter deformierbar das ursprüngliche Ion war. Die Ionen- bzw. Molrefraktion wird von O^{--} über OH^{-}, H_2O zu H_3O^{+} geringer. Die größte Stufe verminderter Polarisierbarkeit liegt zwischen O^{--} und OH^{-}. Der H_2O-Dipol wird als Ligand durch das Zentralatom kaum noch deformiert.

Tauscht man die Sauerstoffliganden des Zinks gegen Hydroxylgruppen aus, so wird der kovalente Anteil an der Gesamtbindung mit zunehmender OH^{-}-Aufnahme geringer, der ionare Charakter des Zn stärker betont. Das $Zn(OH)_2$ existiert in einer Modifikation mit Vierer- und einer mit Sechserumgebung. Das Zink liegt damit

auf der Grenze zwischen 2 Gruppen von Kationen, deren polarisierende Wirkung auf das OH^-

a) zu gering ist,

b) ausreicht, um eine Hydroxylbindung herbeizuführen.

Bernal und Megaw (zitiert bei Evans und Wells [51b]) erklären diese Hydroxylbindung durch tetraedrische Symmetrie der Ladungsverteilung im OH^--Ion. Unter welchen Bedingungen kann man die Hydroxylbindung in Kristallen mit zweiwertigen Kationen erwarten? Der tetraedrischen Symmetrie und der Valenz muß genügt werden, so daß jede OH-Gruppe an 2 andere OH-Gruppen und 2 Kationen gebunden werden kann; die jeder Kation-OH-Ion-Bindung zukommende elektrostatische Valenz muß mindestens $^1/_2$ sein.

Bei schwächer polarisierender Wirkung des Zentralatoms bleibt das OH^- ein zylindrischer Dipol, der sich nicht an einer Hydroxylbindung beteiligen kann. Beide Möglichkeiten treten in den Modifikationen des $Zn(OH)_2$ auf:

Das ε-$Zn(OH)_2$ enthält Hydroxylbindungen und hat Viererkoordination. Ähnlich $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und $Fe(OH)_2$ gehört das α-$Zn(OH)_2$ zum Schichtgittertyp des CdJ_2 ([47], S. 102). Das Zink hat hier die Koordinationszahl 6. Diese Koordinationszahl 6 tritt beim Zink am deutlichsten in den Hexammin- und Hexaquosalzen hervor.

In der Biotitstruktur ist das Verhältnis O/OH der das $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ umgebenden Oktaeder wie 2:1. Die Polarisierbarkeit der das Zn umgebenden Ionen ist geringer geworden, wodurch das Zink nach Größe und Bindungscharakter dem $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$ und $Mn^{\cdot\cdot}$ immer ähnlicher wird. Analoges gilt für die Amphibole.

Hierin ist wohl eine Erklärung dafür gefunden, daß das Zink im Sinne des Goldschmidtschen Tarnens im größeren Maße erst in die Biotite und Amphibole eingebaut wird. In den Amphibolstrukturen sind die Verhältnisse etwas ungünstiger, weil durchschnittlich von 5 Oktaedern nur 3 das O/OH-Verhältnis 2:1 haben.

In den Strukturen von Olivin und den Pyroxenen hätte das Zn in den Oktaedern zwar besser deformierbare Ionen in seiner Umgebung, es bekommt aber in Wechselwirkung mit leicht polarisierbaren Ionen eine andere Größe und kann Mg und $Fe^{\cdot\cdot}$ nicht mehr so leicht ersetzen. Vorausgesetzt, daß schwer deformierbare Strukturen, wie z. B. der sehr dicht gepackte Olivin, vorliegen.

Der isomorphe Ersatz in den begünstigten Strukturen von $Mg^{\cdot\cdot}$-$Fe^{\cdot\cdot}$-Mineralen ist, wie die Schwerpunktbildung der Zinkwerte zeigt, durch die magmatischen Bedingungen begrenzt. Die Variationsbreite über den Schwerpunkt hinaus scheint aber größer zu sein, als bei den für den Zn-Einbau ungünstigen Strukturen.

Die Erleichterung des Einbaus von Zink durch vorhandene OH^--Ionen in den Oktaedern der Montmorillonit- und Kaolinitstrukturen soll im Abschnitt der sedimentären Gesteine an weiteren Beispielen besprochen werden. Im Extrem führt dies zur Bildung von eigenen Mineralen wie Saukonit.

Die Sechserumgebung des Zinks im Smithonit läßt sich wohl analog mit der geringen Deformierbarkeit der CO_3-Gruppen erklären. Der Brechungsquotient n des Smithonits ist geringer als n des Zinkits.

Die modernere Anschauung sieht die gemischten Bindungen als Resonanzfall rein homöopolarer und heteropolarer Bindungen an. Das Auftreten von OH-Gruppen in den zu diskutierenden Silikatstrukturen bringt Atomgruppen in die Umgebung der eventuell von Zn zu besetzenden Punktlagen, deren Ladung durch die Dipolbildung gerichtet ist. Das Auftreten von Ladungsschwerpunkten kommt dem zur

Ausbildung gerichteter Bindungen neigenden Zn zugute. Die in Frage kommenden Strukturen sind nicht so dicht gepackt, wie z. B. die Olivine, und haben deshalb in ihren Oktaederzentren auch Platz für das bei Ausbildung einer homöopolaren Bindung etwas größere Zn.

Zusammenfassend kann man sagen:

1. Die den Olivinen, Pyroxenen und Feldspäten entsprechenden Zn-Strukturen sind instabil.

2. Das Magma behält seinen Zinkgehalt bis in verhältnismäßig tiefthermale Bereiche, wo sich dann selbständige Zn-Minerale bilden. Es kristallisiert z. B. auch der dem Olivin chemisch, aber nicht strukturell analoge Willemit verglichen mit dem Bildungsbereich des Olivins bei tiefen Temperaturen. Hydrothermalsynthesen sind bei 365°/200 at [52] und 600°/1 at [53] durchgeführt worden. Unter den selbständigen Zn-Mineralen ist die Zinkblende die weitaus häufigste und in magmatischen Paragenesen typische Verbindung. An der Zahl der übrigen haben Sekundärbildungen den größten Anteil. Sie erreichen teilweise bauwürdige Vorkommen (Galmei-Kieselzinkerz mit Zinkkarbonat).

Der Zinkgehalt der Eruptivgesteine

Das Untersuchungsmaterial stammt teilweise aus den Sammlungen des Göttinger Mineralogischen Institutes, wurde mir von verschiedenen Seiten freundlicherweise überlassen oder ist kürzlich auf Exkursionen gesammelt worden. Die verwendeten Durchschnittsproben sind die von Goldschmidt und seinen Schülern zu vielen geochemischen Arbeiten benutzten. Ihre Zusammensetzung ist bei Noll [55] oder von Engelhardt [43] aufgeführt. Die Durchschnittsproben haben den Nachteil, daß die an ihnen beteiligten Gesteinsmassive nicht ihren Massenverhältnissen entsprechend, sondern in gleichen Anteilen berücksichtigt worden sind. Deshalb hat G. v. Hevesy [54] z. B. zu seinen Untersuchungen ungleichteilige Mischungen hergestellt. Die Abschätzungen der Massenanteile sind größtenteils noch unsicher, so daß bisher noch keine idealen Durchschnittsproben von größeren Arealen hergestellt worden sind. Durchschnittsmischungen haben den grundsätzlichen Nachteil, daß ein oder wenige abnorme Bestandteile das Ergebnis verzerren können. Aus diesen Gründen wird in der vorliegenden Arbeit mehr Gewicht auf Einzelproben gelegt. Einzelanalysen sind vielfach an Material ausgeführt, das kürzlich oder zur Zeit im Institut petrographisch und chemisch untersucht worden ist. Manchmal mußten Angaben über den Mineralbestand durch Abschätzungen an Dünnschliffen ergänzt werden.

Die folgenden Abschnitte fassen die Analysenergebnisse

1. der basischen,
2. der intermediären und
3. der sauren Gesteine in der Reihenfolge Tiefengestein, Ergußgestein zusammen.

An mehreren Stellen sind Berechnungen des Gesamtzinkgehaltes aus den Zn-Konzentrationen der Mineralkomponenten eingeschaltet. Diese Rechnungen beanspruchen nur dort volle Berechtigung, wo alle Werte der Minerale von demselben Probenstück, bzw. demselben Aufschluß stammen. Nur hiermit läßt sich die Güte des Verfahrens überprüfen. Vielfach werden die Durchschnittswerte der Mineralanalysen eingesetzt, um Abschätzungen zu sammeln, wieweit man sie wirklich als Durchschnitt der gesteinsbildenden Minerale der Eruptive ansehen kann. Nach den

Erfahrungen des vorigen Abschnitts macht man bei der allgemeinen Verwendung der Werte für Olivin, Feldspäte und Quarz die geringsten Fehler. Eine größere Variationsbreite, die durch diese Rechnungen abgeschätzt werden soll, ist z. B. bei den Graniten für Biotit, Hornblende (Magnetit), bei Gabbros und Basalten für Pyroxen (Magnetit), zu erwarten.

1. Basische Gesteine

(Ultrabasische Gesteine sind schon im Abschnitt „Minerale" aufgeführt.)

Gabbros

		% Zn
58.	Durchschnitt von 11 deutschen Gabbros (Noll) (Sachsen 3, Harz 2, Schlesien 3, Odenwald 3)	0,0078
59.	Olivin-Gabbro, Radautal bei Harzburg (Durchschnitt)	0,0048
60.*	Gabbro Duluth (Minnesota) (Durchschnitt von 2 Proben, Sandell [15])	0,010
	D_{14} =	0,0079

Berechnung des Olivingabbro aus dem Radautal, Mineralbestand nach Tröger ([56], S. 158) Beispiel Molkenhaus bei Harzburg:

		% Zn
38 %	Labradorit (an_{55} or_{04}), Min.-An.-Nr. 36	0,00068
27 %	Diallag, Min.-An.-Nr. 16	0,0012
25 %	Olivin, Min. D 10 -15	0,0013
3 %	Biotit, Min. D 26—34	0,0016
3 %	Orthoklas	—
4 %	Erz, Spinell, Min.-An.-Nr. 9	0,0006
		0,0054
	Analyse 59	0,0048

Ein durchschnittlicher Gabbro enthält etwa 15 % Pyroxen mehr als ein Olivingabbro.

Die meisten folgenden Diabasanalysen stammen aus den Arbeiten von Sandell und Goldich [15] (künftig mit S. und G. abgekürzt). Nähere Angaben über chemische und petrographische Untersuchungen der ausgewählten Gesteine sind dort zitiert. Die Minnesotadiabase gehören zum Keweenawan.

		% Zn	MnO	Fe_2O_3	FeO
61.	Diabas, Langelsheim (Harz) (verändert, reich an Kalzit)	0,055	0,14		9,75
62.*	Columnar-Diabas, Grand Marais Harbor (Minnesota) S. und G.	0,016	0,24	13,5	
63.*	Diabas, Taylors Falls (Minnesota) S. und G.	0,015	0,15	13,5	
64.*	Diabas, Diabas Hill, Lake County (Minnesota) S. und G.	0,008	0,12	9,3	
65.*	Diabas, 2,5 ml östl. Grand Marais (Ob. See) (Minnesota) S. und G.	0,012			
66.*	Diabas, Endion Sill, Duluth (Minnesota) S. und G.	0,014	0,18	8,9	
67.*	Diabas, Endion Sill, Duluth (Minnesota) S. und G.	0,023	0,24	14,2	
68.*	Olivin-Diabas, Skrainka (Missouri) S. und G.	0,013	0,185	14,2	
69.*	Diabas, Medford (New England) S. und G.	0,010	0,17	14,4	9,11
70.*	Diabas, Medford (New England) S. und G.	0,012	0,18	11,5	8,37
	D_9 =	0,0137			

Ein Diabas im Sinne der amerikanischen Literatur ist mit unserem Diabas-Spessartit identisch [56], der durchschnittlich 50 % Labrador, 35–40 % Augit,

7 % Biotit, 6 % Olivin und Erz (Apatit) führt. Eine Abschätzung des im Labrador, Biotit, Olivin und Erz eingebauten Zn-Anteils führt zu dem Schluß, daß der Diabas-Pyroxen im Durchschnitt rund 0,015 % Zn haben wird. Die neben den Zn-Werten angeführten Mn- und Fe-Analysen sollen zeigen, daß sich eine Parallelität zwischen diesen Komponenten und dem Zinkgehalt nur grob finden läßt. Dies ist im vorigen Abschnitt begründet worden.

Bei dem Diabas von Langelsheim handelt es sich um ein stark verändertes Gestein; das mikroskopische Bild zeigt feinverteilten Kalzit im ganzen Gestein. In Kalzitgängen wird Kupferkies gefunden. Die fraktionierte Destillation der Gesteinsprobe ergibt, daß rund $^1/_4$ des Zn-Gehaltes in Form von Zinkblende vorkommt. Der SiO_2-Gehalt liegt 10 % unter dem Durchschnitt der Diabase. Dieses Gestein wird deshalb zur Bildung eines Mittelwertes für Diabase nicht mitgerechnet.

Basalte

Da der Anteil der Basalte an den Eruptiven hoch ist, wird von diesem Gesteinstyp eine größere Anzahl von regional sehr verschiedenen Vorkommen analysiert, um einen guten Durchschnittswert zu erhalten:

		% Zn
71.	Feldspatbasalt, Bramburg bei Adelebsen (Am Solling) (untere Sohle)	0,0068
72.	Feldspatbasalt, Hoher Hagen bei Dransfels (10 km westlich Göttingen)	0,0074
73.	Feldspatbasalt, Hoher Meißner (Hessen) (Osthang — „Schwalbental")	0,0088
74.	Basalt, Druseltal bei Kassel	0,015
75.	Doleritischer Feldspatbasalt, Blaue Kuppe bei Eschwege (Hessen) (Nordbruch)	0,0038
76.	Melilithbasalt, Westberg bei Hofgeismar (nördlich Kassel)	0,0049
77.	Feldspatbasaltlava, Nicolosi (Ätna)	0,0062
78.*	Basalt Horsehay Quarry, Shropshire (England) (F. Hecht [57])	0,024
79.*	Basalt, Titterstone Clee Hill, Shropshire (England) (F. Hecht [57])	0,0080
80.	Feldspatbasalt, Reydaefjordia, Eskifjord (Island):	0,012
81.	Feldspatbasalt, Aden (Arabien) (olivinführend)	0,0081
82.	Durchschnitt von 9 indischen Deccanbasalten (zum Teil Basaltströme) (Zusammensetzung siehe v. Engelhardt [43])	0,016
83.	Plateaubasalt, Asotin (Washington)	0,015
84.	Plateaubasalt, Steens Mountain (USA.)	0,0074
85.*	Olivinbasalt, Clear Lake Area (Calif.) (S. und G.)	0,0075
		$D_{23} = 0{,}0121$

Da die ausgesprochenen Plateaubasalte durch die Zahl der indischen Proben hoch an der Gesamtzahl beteiligt sind und keinen wesentlich anderen Durchschnittswert haben als die insgesamt analysierten Proben, wird darauf verzichtet, ihren erheblichen Anteil an der Gesamtbasaltmasse gesondert zu berücksichtigen. Ein Vergleich eines deutschen Feldspatbasaltes (Hoher Hagen [58]) mit einem Durchschnitt von mehr als 100 Plateaubasalten ([59], S. 71) zeigt, daß auch in den chemischen Hauptkomponenten keine großen Unterschiede aufzutreten brauchen. An demselben Beispiel eines deutschen tertiären Basaltes soll der Zn-Anteil der Mineralkomponenten aufgeteilt werden:

	% Zn
36 % Andesin (39 an, 15 or), Min.-An.-Nr. 36	0,00064
30 % Pyroxen, Min.-An.-Nr. 18	0,0024
19 % Olivin (+ Zersetzungsmineral), Min.-An.-Nr. D 14/15	0,0001
12 % Erz (Magnetit-Ilmenit), Min.-An.-Nr. 9	0,0024
	0,0064
Analyse 72	0,0074

Demnach muß der Pyroxen etwas Zn-reicher sein als der in die Rechnung eingesetzte des Feldspatbasaltes vom Ätna (statt 0,008 etwa 0,01 % Zn). Eine weitere Abschätzung gilt dem von Ernst [60] untersuchten Melilithbasalt mit 30 % Olivin, 34 % Augit, 7 % Melilith, 14 % Nephelin und 7 % Magnetit. Sie ergibt, daß der Zn-Gehalt der Diopsidknolle (Analyse 19) für den des Basaltpyroxen zu niedrig sein muß. Das stimmt mit Ernsts Ansicht über die Fremdheit dieser Diopsidknollen gegenüber dem Melilithbasalt überein. Der Augit kann aber nicht mehr als etwa 0,004 % Zn enthalten. — Am sichersten sind die Grundlagen für die Berechnung des Andesinbasaltes von Nicolosi (Ätna) (Mineralbestand der Lava von 1910 nach Tröger [56] vorausgesetzt).

		% Zn
58 %	Plagioklas, Min.-An.-Nr. 36	0,0011
28 %	Augit, Min.-An.-Nr. 18	0,0023
5 %	Olivineinsprengl., Min.-An.-Nr. 12	0,0003
8 %	Erz, Min.-An.-Nr. D 8/9	0,0024
		0,0061
Analyse Nr. 77		0,0062

Der isländische Basalt aus dem Exkifjord führt nur sehr wenig Olivin, einen durchschnittlichen Pyroxengehalt, viel Erz (etwa 15 %) und rund 50 % Labrador. Der gegenüber den vorigen Beispielen höhere Zn-Gehalt ist im Augit und Erz zu suchen. Die Zn-Konzentration entspricht der durchschnittlichen der Plateaubasalte und dem Gesamtdurchschnitt.

Ein Mittelwert von 19 Grünsteinproben der Keweenawan-Lava aus Michigan (S. und G.) stimmt ebenfalls mit dem Durchschnitt der Basalte gut überein.

Lundegårdh kommt bei den von ihm analysierten basischen Gesteinen zu ähnlichen Ergebnissen [16b], [16c]. Größere Differenzen zwischen seinen Resultaten und den von Sandell und Goldich, Ottemann und in diesen Untersuchungen erhaltenen treten bei intermediären und vor allem bei sauren Gesteinen auf. Diese Diskrepanz muß hier ausführlicher diskutiert werden. Man kann sie vielleicht folgendermaßen deuten: Eine große Zahl der von Lundegårdh untersuchten Proben war metamorph stark verändert; mögliche Sekundärzufuhren von Zink sind nicht zu übersehen. Nach sorgfältiger Überprüfung des von ihm verwandten Verfahrens kann man in Verbindung mit den bei ähnlichen Untersuchungen gemachten Erfahrungen eventuell auch einen systematischen Fehler der Methode annehmen, der sich bei sauren Ge-Gesteinen besonders auswirkt. Lundegårdh korrigiert die durch Alkalikonzentrationen erniedrigten Absoluttransparenzen mit Hilfe von Korrekturkurven, die sich aus den Ionisationspotentialen der leicht ionisierbaren Atome ergeben. Deren Anwendung ist praktisch sehr schwierig, weil die Alkaligehalte völlig unreproduzierbar in den ersten Abbrandphasen verdampfen. Ein Gleichgewicht stellt sich erst nach mindestens 1 min ein [61]. Es wird in dem erwähnten Verfahren aber die Anregung 5—20 sec nach dem Zünden des Bogens aufgenommen, um den Destillationseffekt der leichtflüchtigen Metalle kurz nach dem Zünden auszunutzen. Die Hauptalkaliverdampfung setzt aber erst bei einer Temperatur ein, die 400° über dem Zinksiedepunkt liegt, so daß anfangs ein Teil des Zn in einen heißeren Bogen mit günstigeren Anregungsbedingungen destilliert und zu hohe Analysenwerte ergeben kann. Hier liegt vielleicht eine Fehlerquelle, die sich durch Anwendung einer quantitativen Methode mit der Messung von Relativintensitäten ausschalten läßt. Absolutintensitätsmethoden ergeben mit Ausnahme der Alkaliphotometrie selbst bei homogeneren und alkaliärmeren Proben als den vorliegenden einen großen Unsicherheitsfaktor. Es ist sehr schwierig, alle Aufnahmebedingungen beim Abbrand geochemischer Proben konstant zu halten.

Die Möglichkeit eines grundsätzlichen Unterschiedes im Zinkgehalt der verschiedenen Granitmassive soll hier nicht bezweifelt werden. Allerdings werden diese

Differenzen — wie später am Beispiel der amerikanischen Granite gezeigt werden soll — nicht so hoch angenommen.

Wenn man einmal die gut untersuchten amerikanischen Verhältnisse zugrunde legt ([59], S. 107), muß man zu einer Durchschnittsberechnung der basischen Gesteine die Durchschnitte von Basalten, Gabbros, Diabasen (und Periodotiten) im Verhältnis 12:1:1:(0,025) berücksichtigen. Der Durchschnitt der basischen Gesteine ist demnach:

$$D_{46} = 0{,}0118\,\%\ \mathrm{Zn}.$$

2. *Intermediäre Gesteine.*

Alkalibetonte Tiefen- und Ergußgesteine

Diese Gesteinsgruppe ist hauptsächlich an Durchschnittsproben untersucht worden, um mit einer geringen Analysenzahl einen Überblick zu bekommen:

		% Zn
86.*	Syenit, Cook County (Minnesota) S. und G.	0,022
87.	Trachyt, Drachenfels (Siebengebirge)	0,0015
88.	22 Nephelinsyenite (Durchschnitt siehe [43]) (Brasilien 5, USA. 7, Kanada 2, Portugal 3, Norwegen 4, Siebenbürgen)	0,0023
89.	10 deutsche Phonolithe (Durchschnitt siehe [43]) (Eifel 2, Hessen 5, Kaiserstuhl 2, Hegau)	0,0014
		$D_{34} = 0{,}0026$

Da der amerikanische Syenit, gemessen an den anderen Werten, sehr hoch liegt und kein Vergleichswert da ist, wird auf eine massenanteilmäßig gerechtfertigte höhere Bewertung des Syenits gegenüber Trachyt und Phonolith verzichtet.

Die Berechnung des Mineralbestandes bestätigt die Analyse des Drachenfelstrachytes. Dieser Rechnung liegt die von Tröger [56] angegebene und von Koritnig für Biotit und Apatit korrigierte [62] Zusammensetzung zugrunde:

		% Zn
75 %	Sanidin, Min.-An.-Nr. 40	0,00057
11 %	Plagioklas (an_{19}, or_7), Min.-An.-Nr. 38	0,00002
10 %	Diopsid, Min.-An.-Nr. 19	0,00016
0,5 %	Biotit, Min.-An.-Nr. D 26—34	0,00026
4 %	Titanit, Erz (2 % angenommen), Min.-An.-Nr. D 8/9	0,00060
		0,0016
	Analyse Nr. 87	0,0015

Kalkbetonte Tiefen- und Ergußgesteine

		% Zn
90.*	Diorit, Williams Quarry, Little Falls Morrison County (Minnesota) S. und G.	0,010
91.	Durchschnitt von 14 Andesiten, Methana (Halbinsel im Saronischen Golf, Griechenland) (Zusammensetzung [43])	0,0025
92.	Durchschnitt von 6 Andesiten, Aegina (Insel im Saronischen Golf, Griechenland) (Zusammensetzung [43])	0,0025
93.*	Augit-Andesit Clear Lake Area (Californien) S. und G.	0,0055
94.*	Olivin-Andesit Clear Lake Area (Californien) S. und G.	0,0070
	Durchschnitt dioritischer Gesteine:	$D_6 = 0{,}0040$

Zur Berechnung des Durchschnitts werden die Mischungen der griechischen Andesite nur als je 2 Proben gezählt, weil alle Komponenten von relativ kleinen Vorkommen stammen. Chemisch entsprechen sie dem von Tröger [56] zitierten typischen Andesit der Anden und werden deshalb gegenüber den Varietäten Augit-

Andesit, Olivin-Andesit doppelt bewertet. Der Diorit von Minnesota wird in der Berechnung nicht berücksichtigt, weil er, wie die Analyse von Burr [15] zeigt, eine gabbroide Zusammensetzung hat. Außerdem überwiegen die Andesite in ihrem Massenanteil die Diorite weit.

3. Saure Gesteine

Granite

Wegen ihrer Wichtigkeit im Gesamtbestand der Eruptive der Erdkruste sind die Granite in einer größeren Zahl von Einzelproben untersucht worden. Außerdem eignen sie sich wegen ihrer Grobkörnigkeit gut zur Abtrennung von Mineralkomponenten. Die Werte von Sandell und Goldich werden wiederum berücksichtigt und diskutiert:

		% Zn	% FeO	% Biot.
95.	Durchschnitt von 14 deutschen Graniten (Zusammensetzung [55]) (Odenwald 2, Vogesen, Bayer. Wald 2, Fichtelgebirge 3, Erzgebirge 2, Schlesien, Sachsen 2)	0,0017		
96.	Brockengranit, Durchschnitt von Schierke (Harz) . .	0,0019	2,71	7
97.*	Brockengranit, Baugrube auf dem Brockengipfel (Ottemann)	0,0034		
98.	Granit, Henneberg bei Schmiedebach, Saaletal (Thüringen)	0,0008		
99.	Kösseinegranit, Nähe Wunsiedel (Fichtelgebirge) . . .	0,0013		
100.*	Waldsteingranit, Epprechtstein (Fichtelgebirge) (Ottemann)	0,0005		
101.*	Eibenstockgranit, Unterblauental (Erzgebirge) (Ottemann)	0,0008	1,23 (Normalfaz. [62])	7,2
102.	Lithionitgranit, Eibenstock	0,0011		
103.*	Granit, Schellerhau, Kahleberg im Altenberger Massiv (Erzgebirge) (Ottemann)	0,0029		
104.	Biotit-Muskovit-Granit, Hauzenberg (Bayer. Wald). .	0,0005		
105.	Pyroxen-Granit Aardab (Norwegen)	0,0030		
106.	Hornblendegranit, Teufelsberg (Odenwald) [(+) 26% gem. Hornbl.]	0,0085	3,11	13 (+)
Europäische Granite D_{25}		0,0020		
107.*	Granit, 7 Meilen östlich Malmo, südlich Aitkin County (Minnesota) S. und G.	0,005	6,72	
108.*	Granit, nördlich Kanabec County (Minnesota) S. und G.	0,009		
109.*	Granit, südlich Fish Lake, Pierz. Morrison County (Minn.) S. und G.	0,007		
110.*	Granit, Nähe Mine Lamotte (Missouri) S. und G. . . .	0,0085		
111.*	Granit, Nähe Holladey Mountain (Missouri) S. und G.	0,0025		
112.*	Granitgang (der den Diabas von Skrainka schneidet — Analyse Nr. 68) (Missouri) S. und G.	0,0015		
113.*	Granit, Graniteville (Missouri) S. und G.	0,0015	3,58	
114.*	Granit, Town Mountain (Zentraltexas) S. u. G. . . .	0,007	3,29	16,1
115.*	Granit, Petrick Querry (Zentraltexas) S. und G. . .	0,012	2,74	10,0
116.*	Granit, Granite Mountain (Zentraltexas) S. und G. .	0,009	2,12	7,3
117.*	Sixmile-Granit, Cassadey (Zentraltexas) S. und G. . .	0,005	1,74	7,7
118.*	Bear Mountain Granit (Zentraltexas) S. und G.	0,004	0,36	1,3
119.*	Aplit-Granit, Petrick Quarry (Zentraltexas) S. und G.	0,0015	0,50	1,7
120.*	Granit, Devil's Slide, New Hamshire (New England) (mittelkörnig) S. und G. . . . . [(+) 5% Hornblende, Analyse Nr. 22]	0,008	1,47	(+)
Amerikanische Granite D_{14}		0,0058		

Schon im Überblick macht sich ein Unterschied zwischen den Werten für europäische und amerikanische Granite bemerkbar. Für beide Gruppen sollen an Beispielen Vergleiche des Mineralbestandes in Verbindung mit dessen Zinkgehalt angestellt werden:

	% Zn
Brockengranit (Gipfel), Analyse Nr. 97:	
Feldspat und Quarz (Ottemann, S. 162)	0,002
7 % Biotit (nach Koritnig [62]) (Zn-Gehalt des Biotits: Analyse Nr. 28)	0,0015
	0,0035
Analyse Nr. 97	0,0034

Der Hornblendegranit vom Teufelsberg im Odenwald hat die höchste Zinkkonzentration der untersuchten deutschen Gesteine, stellt aber keinen Normaltyp dar. Er führt 26 % gemeine Hornblende und 13 % Biotit. Wenn man die Durchschnitts-Zn-Werte für Biotit und Hornblende einsetzt, bekommt man einen um den Faktor 2 zu hohen Wert. Von einem Teil der amerikanischen und wenigen deutschen Proben liegen ausführliche chemische und petrographische Untersuchungsergebnisse vor. Die vorhandenen FeO-Werte und Biotitgehalte sind neben den Zinkanalysen angeführt.

	% Zn
Town Mountain — Granit, Analyse Nr. 114:	
28,8 % Quarz, Analyse Nr. 46	0,00022
19 % Orthoklas, Analyse D 41/42	0,00006
36,1 % Plagioklas (an_{25}), Analyse Nr. 38	0,00030
16,1 % Biotit, Analyse Nr. 30	0,0060
	0,0066
Analyse Nr. 114	0,007

Wenn von den anderen Texasgraniten einige bei 10 % und 7 % Biotit und sonst etwa gleichem Mineralbestand höhere bis beinahe doppelt so hohe Zinkwerte haben, müssen ihre Biotite vermutlich noch wesentlich Zn-reicher sein. Der Town-Mountain-Biotit, der dem Mittelwert der deutschen Biotite entspricht, hat also — verglichen mit den amerikanischen — eine niedrige Zinkkonzentration. Die Mineralanalysen der Biotite bestätigen das auch.

	% Zn
Devil's Slide — Granit, Analyse Nr. 120:	
70 % Perthit, Analyse D 41/42	0,0002
24 % Quarz, Analyse Nr. 46	0,0002
5 % Hornblende (Riebeckit) Analyse Nr. 22	0,0080
1 % Magnetit (+ Akzessorien) Analyse Nr. 9	0,0002
	0,0086
Analyse Nr. 120	0,008

Der Zinkgehalt dieses Granits befindet sich praktisch völlig in der Hornblende.

Diese Rechnungen zeigen, daß die in der Mineraltabelle für die Feldspäte angegebenen Werte für den Durchschnitt der Eruptive keinesfalls zu hoch sind. Die Analysen der Granite bestätigen noch einmal die wesentliche Rolle der Biotite und Amphibole als Zinkträger.

Eine völlig eindeutige Erklärung des Unterschiedes im Zinkgehalt zwischen den amerikanischen und europäischen Graniten hat sich im Mineralbestand nicht finden lassen. Der Hinweis, daß die Biotite der amerikanischen Gesteine durchschnittlich Zn-reicher erscheinen, müßte durch neues gründlichst untersuchtes Material geprüft

werden. Es wäre annehmbar, daß sich ein primär im Magma vorhandener Unterschied in dem Mineral mit dem höchsten Zn-Gehalt widerspiegelt.

Der Durchschnittszinkgehalt der europäischen Granite ist 0,0020 % und der der amerikanischen 0,0058 %. Nach der chemischen Zusammensetzung der Hauptkomponenten ist dieser Unterschied auch bei sorgfältigem Vergleich nicht zu erklären. Der Granit von Aitkin County (Minnesota) stellt etwa den Typ der von Daly angegebenen mittleren Granitzusammensetzung dar (er hat 0,005 % Zn). Die Variationsbreite der einzelnen Komponenten über die Werte dieses Prototyps hinaus ist bei den amerikanischen und europäischen Gesteinen ähnlich. Die Differenz in einem systematischen Analysenfehler zu suchen, erscheint auch unangebracht. Die europäischen Werte sind völlig unabhängig voneinander auf verschiedenen Wegen durch Ottemann und mit dem hier beschriebenen Verfahren gefunden worden. In den Zinkkonzentrationen der basischen Gesteine stimmen wir mit Sandell und Goldich überein. Ihr kolorimetrisches Verfahren ist aber nicht vom Alkaligehalt abhängig.

Im Mittel ergibt sich für alle Granite ein Wert:

$$D_{39} = 0{,}0034\,\%\ \text{Zn}.$$

Wenn man nach dem von Larsen [63] zitierten durchschnittlichen Mineralbestand der Granite die Durchschnitts-Zn-Konzentrationen prozentual addiert, bekommt man einen ähnlichen Wert:

		% Zn
25 %	Quarz, Analyse Nr. 46	0,0002
40 %	Orthoklas + Mikroperthit, Analyse D 41/42	0,0002
26 %	Oligoklas, Analyse Nr. 38	0,00003
5 %	Biotit, Analyse D 26—34	0,00255
1 %	Amphibol, Analyse D 20—25	0,00052
2 %	Magnetit, Analyse D 7—9	0,00033
		0,0038

Granodiorite, Quarzdiorite und Dazite

		% Zn
121.*	Quarz-Biotit-Augit-Diorit, Hohne (Harz) (Ottemann)	0,0021
122.*	Granodiorit, St. Cloud (Minnesota) S. und G.	0,006
123.*	Granodiorit vom Kanabec County (Minnesota) S. und G.	0,006
124.*	5 Dazite, Clear Lake Area (Californien) (Dazit, Olivin-, Pyroxen-, Hornblendedazite, Rhyodazit) S. und G.	0,0046
		$D = 0{,}0046$

Beim Diorit von Hohne, den Ottemann nicht als Gestein, sondern nur in Komponenten untersucht hat, sind $^2/_3$ Gewichtsanteil der hellen (0,0028 % Zn) und $^1/_3$ Gewichtsanteil der dunklen Minerale (0,0002 % Zn) vorausgesetzt, wie es dem typischen Diorit entspricht. In der Durchschnittsberechnung machen sich der Quarzdiorit und die Dazite kaum bemerkbar, da man das Verhältnis von Granodiorit : Quarzdiorit : Dazit = 40 : 1 : 2 annehmen kann ([59], S. 108).

		% Zn
125.*	Rhyolith, Cook County, Devil's Track River (Minnesota) S. und G.	0,006
126.*	Rhyolith, Duluth, oberhalb des Endion Sill (Minnesota) S. und G.	0,006
127.*	Rhyolith, Iron Mountain (Missouri) S. und G.	0,021

		% Zn
128.*	Rhyolith, Skrainka (Missouri) S. und G.	0,009
129.	Durchschnitt von 14 Lipariten, Inseln S. Pietro, S. Antioco (Sardinien) (Zusammensetzung [43])	0,0028
130.*	Rhyolithischer Obsidian, Clear Lake Area (Californien) S. und G.	0,0035
131.*	Biotitischer Rhyolithpumit (Glas), Clear Lake Area (Californien) S. und G.	0,003
132.	Obsidian, Lipari	0,0002
133.	Durchschnitt von 8 Obsidianen (Island 4, Lipari 3, USA.) (Zusammensetzung [43])	0,0023
D	(Rhyolite, Liparite)	0,006

Die 14 Liparite sind gegenüber den 5 Rhyoliten nur wie 5 Proben bewertet worden, weil sie von einem regional eng begrenzten Vorkommen stammen. Die Obsidiane haben chemisch eine zu große Variationsbreite, um sie in dieser Durchschnittsrechnung zu berücksichtigen. Die große Differenz zwischen dem einzelnen und dem Durchschnitt von 8 Obsidianen läßt sich darauf zurückführen.

Die niedrigen Werte für Liparite entsprechen den Erwartungen, weil diese Gesteine durchschnittlich nur 2% dunkle Minerale haben. Der Zinkgehalt wird wesentlich von dem des etwa 50% ausmachenden Sanidin bestimmt. — Dagegen haben die im Mineralbestand etwa identischen amerikanischen Rhyolithe wieder unerwartet hohe Werte.

Porphyre

Bis auf ein biotitreiches amerikanisches Gestein, dessen Biotit (9,73%) abgetrennt und analysiert worden ist, sind alle Analysenresultate sehr niedrig. Dieses Ganggestein ist ein sog. Llanit, ein Biotit-Alkaligranit-Porphyr. Der Zinkgehalt wird hier wieder fast ausschließlich von dem Biotit mit 0,11% Zn gestellt.

		% Zn
134.*	Granitporphyr (Llanit), Babyhead (Zentraltexas) [65] S. und G.	0,011
135.	Porphyr, Strehlen (40 km südlich Breslau)	0,0007
136.	Porphyr, Ravensberg bei Bad Sachsa (Harz) (Oberes Rotliegendes) Westertal	0,0010
137.*	Felsitporphyr, Bare Hill (Michigan) S. und G.	0,0030
138.*	Felsitporphyr, Mount Houghton (Michigan) S. und G.	0,0015
(Der Llanit wird zu den Graniten gezählt)	D_4	0,0015

Der Durchschnitt der sauren Gesteine wird nach Daly ([59], S. 108) und Vogt [66] anteilmäßig wie folgt berechnet:

Granite : Porphyre : Rholithe-Liparite : Granodiorite (Quarzdiorite, Dazite) = 1,8:0,37:1:1

$$D_{70} = 0{,}0045\,\%\ \text{Zn}.$$

Ergebnisse der Eruptivgesteinsanalysen

Die Untersuchungen der Eruptive bestätigen in Verbindung mit den Mineralabschätzungen die wichtige Rolle der Biotite und Amphibole für die geochemische Verteilung des Zinks in magmatischen Bildungen. Weiterhin ermöglichen sie, den Mittelwert für Zn bei den Pyroxenen heraufzusetzen. In Pyroxenen aus Diabasen werden teilweise Zn-Konzentrationen von 0,015%, in Feldspatbasalten von 0,01% geschätzt. Die große Variationsbreite wird dadurch bestätigt, daß der Augit des Melilithbasalts nicht mehr als 0,004% Zn haben kann. Vielleicht darf man 0,007% als Mittelwert

für die Pyroxene annehmen. Aussagen über die Variationsbreite bei Amphibol wären zu spekulativ, auf jeden Fall ist sie größer als bei Biotit. Der Absolutwert der Durchschnittskonzentration verhält sich umgekehrt. Die Feldspatwerte kann man wohl als durchschnittlich für alle Eruptive bezeichnen. Der des Quarzes (Analyse Nr. 46) ist für den Durchschnitt sicherlich etwas hoch. OTTEMANN weist auf verunreinigende Einschlüsse in diesem grau erscheinenden Quarz hin.

Eine kristallographisch deutbare Abhängigkeit des Zinkgehaltes von der Mineralstruktur spricht schon gegen die NEUMANNsche Auffassung, daß dieser in mikrokristalliner Form in den Mineralen als Zinkblende vorkäme. Um den Einbau des Zinks in die Struktur der gesteinsbildenden Fe^{++}-Mg-Minerale zu bestätigen, wird eine Reihe der vorher analysierten Gesteine als Repräsentanten bestimmter Gesteinstypen fraktioniert destilliert (siehe Methodik der Trennung!) und zwar folgende Proben:

Durchschnitt 24 Greisen;
Gabbro, Radautal, Analyse Nr. 59;
11 deutsche Gabbros, Analyse Nr. 58;
Basalt, Druseltal, Analyse Nr. 74;
9 indische Basalte, Analyse Nr. 82;
Diabas, Langelsheim, Analyse Nr. 61;
Hornblendegranit, Teufelsberg, Analyse Nr. 106.

Bis auf das schon beschriebene ZnS-Vorkommen im stark veränderten Diabas von Langelsheim ist in keinem dieser Gesteine Zinkblende in Konzentrationen über 10^{-3} % Zn gefunden worden. Wie schon in der Methodik beschrieben, liegt hier leider bisher die Nachweisgrenze, so daß eine ganze Reihe von Graniten nicht untersucht werden konnte. Weil die Granite dem Bildungsbereich der Zinkblendelagerstätten näher stehen, wäre hier vielleicht sporadisch mit etwas ZnS zu rechnen. OTTEMANN will in der Schwerefraktion $\varrho > 4{,}1$ Zink nachgewiesen haben. Dazu ist zu sagen, daß viele Zinkblenden (die Fe-reichen!!) durch Schwereflüssigkeiten mit $\varrho > 4{,}1$ nicht mehr abzutrennen sind. Es kann sich in diesem Fall durchaus auch um Verwachsungen (z. B. Magnetit-Biotit) oder um den Zinkgehalt des Magnetits handeln.

Zinkblende ist zwar in magmatischen Gesteinen — hauptsächlich basischen — schon häufiger gefunden worden, wird aber dort wohl ausschließlich für sekundär gehalten. Ausführliche Beschreibungen liegen aus Effusiven des Siebengebirges [67], den Basalten

vom Hühnerberg bei Ittenbach (Königswinter) [68], [69],

vom Bühl bei Kassel [70]

und vom Steinchen bei Nürburg (Eifel) [71] vor.

RAMDOHR konnte am Vorkommen vom Hühnerberg eine Umwandlung Wurtzit in Zinkblende nachweisen. — Paragenesen mit Magnetkies sind häufig. RAMDOHR beschreibt Entmischungserscheinungen FeS-ZnS [70]. In derselben Arbeit sind Zinkblendeeinschlüsse in Granodioriten, Noriten, Gabbro, Larvikit und Dunit erwähnt.

Der durchschnittliche Zinkgehalt der Eruptive ist nach den Abschätzungen der relativen Verteilung der Gesteinstypen von VOGT [66] berechnet worden:

Gestein	*%-Anteil an der Lithosphäre*	Zn-*Gehalt der Gesteinsgruppen*	*Der Häufigkeit entsprechend*
Granite (Rhyolithe, Liparite, Porphyre)	60		
Granodiorite, Quarzmonzonite	9	0,0045	0,0027
Quarzdiorite (Dazite)	0,22	0,0059	
Diorite, Monzonite (Andesite)	8,78	0,0040	0,00035
Gabbro (Basalte, Diabase) Peridotite, Pyroxenite	15,25	0,0118	0,0018
Anorthosite	3	0,0026 (+)	0,00008
Syenite, Nephelinsyenite (Trachyte, Phonolithe)	3,5	0,0026	0,00009
Essexite	0,25	—	—
	100 %		0,0050 %

(+) Wert für Bytownitfels.

V. M. Goldschmidt erschien in der Berechnung von J. H. L. Vogt der Massenanteil der Granite gegenüber dem der Diorite zu hoch. Die Überbewertung der Granite schrieb er Kartierfehlern zu und schlug vor, die Gruppe der Granite und Charnockite wie die der Diorite in gleichen Anteilen zu 39 % der Gesamteruptive zu berücksichtigen [43]. Der Durchschnitt des Zinkgehalts der Eruptive ändert sich dadurch nur unerheblich, auf 0,0054 % Zn. Nach den Dalyschen Abschätzungen der Häufigkeit der nordamerikanischen Eruptive ([59], S. 108) liegt das Granit-Diorit-Verhältnis zwischen dem von Vogt und dem von Goldschmidt angegebenen, so daß man mit rund 0,0050 % Zn für den Durchschnitt der Eruptive rechnen kann.

Der Wert von 0,0050 % Zn stimmt recht gut mit der alten Durchschnittsbestimmung von 329 amerikanischen Eruptiven zu 0,0051 % Zn überein. Sie wurde von Steiger [73] an 90 g Einwage nach dem Verfahren von Hillebrand ausgeführt und 1914 publiziert. Der von Clarke und Washington [5] 1924 veröffentlichte Zinkwert geht im wesentlichen auf diese und 3 Durchschnitts-Sediment-Analysen zurück.

Der Zinkgehalt der Sedimentgesteine

Die geochemische Verteilung des Zinks in den Sedimenten ist bisher besonders wenig untersucht worden. Zur Diskussion notwendige quantitative Angaben müssen fast ausschließlich erst durch neue Analysen von verschiedenen sedimentären Bildungen beschafft werden.

Verwitterungserscheinungen und Mobilisation des Zn-*Gehaltes* der Gesteine sollen vorweg besprochen werden. Die verschiedenen Stadien der Granitverwitterung sind von Piller [74] an mehreren Profilen im Brockengranit nördlich St. Andreasberg eingehend untersucht worden. Eines dieser Profile ist in den Originalproben auf eventuelle unterschiedliche Zinkgehalte analysiert worden:

		% Zn
139.	Granitverwitterung nördlich St. Andreasberg, Straße ins Siebertal, frischestes Gestein (in Pillers Arbeit Probe 14) festes Gestein, gelblich-braun, in Blöcken im Grus	0,00062
140.	Dasselbe Profil: Probe 17, weniger frisch, als 14. Mittelkörniger Grus, rötlich-braun an Stellen gebleicht	0,00062
141.	Dasselbe Profil: Probe 16, weniger frisch, als 17. Rötlichbrauner Grus	0,00043
142.	Dasselbe Profil: Probe 15, weniger frisch, als 16. Dunklerer Grus unter Nadelwaldboden	0,00035

Das frischeste Gestein, das auch schon der Verwitterung unterworfen gewesen ist — es liegt in Grus eingebettet — hat gegenüber dem Brockengranit aus Schierke (Analyse Nr. 96, 0,0019% Zn) nur $^2/_3$ des Zinkgehaltes. Das liegt zum Teil an einem geringeren Biotitbestand. Der Brockengranit aus Schierke hat 7%, dieser 3% Biotit (+Chlorit). Die Differenz von 4% Biotit (Analyse Nr. 28, 0,022% Zn) erklärt also nur einen Teil des Unterschiedes des Gesteins von Andreasberg zu dem von Schierke. Der Verlust ist vielleicht schon der begonnenen Verwitterung zuzuschreiben. Schon im frischesten Gestein vorhandener Chlorit bestätigt den Befund angefangener Zersetzung. Der gegenüber dem Biotit vom Brockengipfel niedrige Zinkgehalt des Wurmbergbiotits (Analyse Nr. 29, 0,0055% Zn), der mit Chlorit und Fe-Erz schon durchsetzt ist (Ottemann), gibt auch einen Anhalt. Der Mineralbestand ändert sich mit fortschreitender Verwitterung bei etwa gleichbleibendem Quarz- (30%), Orthoklas- (51%) und Serizitgehalt (4%) hauptsächlich in der Zersetzung von Albit und Ausbleichung des Biotits. Die zersetzten etwa 4% Albit können sich nach der Empfindlichkeit des Verfahrens im Analysenresultat nicht bemerkbar machen. Die Abnahme der Zn-Konzentration auf etwa die Hälfte im gesamten Profil muß also mit der Ausbleichung des Biotits zusammenhängen. In der letzten Probe kann nach Abschätzung des Zinkgehaltes der unzersetzten Minerale nur noch eine Spur Zink im völlig ausgebleichten Biotit vorhanden sein. Das freigewordene Zink ist zusammen mit dem zweiwertigen Eisen herausgelöst worden. Das Eisen wird bald aufoxydiert und als Hydrat fixiert worden sein, wie aus der dunkelbraunen bis roten Färbung auf Kluftflächen hervorgeht.

Nur im letzten Verwitterungsstadium der Proben von St. Andreasberg soll eine deutliche Abnahme von Na_2O, K_2O und CaO, also der Beginn des Feldspatabbaus zu verzeichnen sein.

Von Orten erheblich intensiverer Silikatverwitterung stammen die folgenden Kaoline bzw. Kaolinite:

	% Zn
143. Kaolin von Dobritz (Sachsen) (95% Kaolinit) Primärgestein: Quarzporphyr	0,0049
144. Kaolinit von Schnaittenbach (Franken) (25—30% Illitbeimischung) Primärgestein: Arkose	0,0020
145. Kaolinit von Tirschenreuth (Fichtelgebirge) Grube Schmellitz; Primärgestein: Granit	0,0025

Ob es sich bei dem Abbau ihrer Primärgesteine um normale Verwitterung oder Zersetzung durch thermale Wässer handelt, steht nicht fest. Auf jeden Fall hat die Zersetzung der Feldspäte durch ihre Alkalilieferung das p_H im Zersetzungsagens etwa um 7 (eventuell über 7) gehalten, sonst wäre das Zink nicht in dem Maße fixiert worden. Während in den Beispielen der Granitverwitterung von St. Andreasberg das aus den Biotiten herausgelöste Zink mit den Verwitterungslösungen fortgeführt wurde — vielleicht als Bikarbonat in echter Lösung — ist es hier in die neugebildeten Kaolinite eingebaut worden. Das Beispiel Fichtelgebirge sei einmal herausgegriffen, weil mehrere Granite der Fichtelgebirgs- und Erzgebirgsmassive, sowie Orthoklas (Analyse Nr. 41) und Biotit (Analyse Nr. 27) von benachbarten Fundpunkten des Primärgesteins unseres Kaolinits untersucht worden sind: Durchschnitt von 5 Fichtelgebirgs-Erzgebirgsgraniten: 0,0013% Zn. Eventuelle Zinkkonzentration des Primärgesteins bei einem vorausgesetzten Feldspat-Biotit-Verhältnis = 5:1 und etwa 25% Quarz: 0,0023% Zn.

Es liegt der Schluß nahe, daß von dem Zinkgehalt des Primärgranits zumindest nichts fortgeführt worden ist; eine eventuell geringe Zufuhr erscheint nicht unmöglich.

Kristallographisch ist der Einbau des Zn in die Oktaederzentren des Kaolinitgitters erklärbar (siehe Abschnitt: „Geochemische und kristallographische Zusammenhänge"). Die Oktaeder sind gegenüber denen der Pyrophyllitstruktur aus mehr OH an Stelle von O aufgebaut, so daß die Zinkaufnahme bindungsmäßig günstiger ist.

Die sich bei der Verwitterung von Tuffen bildenden Montmorillonite nehmen ähnlich den Kaoliniten höhere Konzentrationen von Zn auf:

	% Zn
146. Montmorillonit von Gaura (Siebenbürgen)	0,015
147. Montmorillonit aus amerikanischem Bentonit (Wyoming)	0,0049

Die höheren Absolutwerte gegenüber den Kaoliniten sind wohl auf höhere Zinkkonzentrationen des Primärmaterials zurückzuführen.

Ein Produkt intensiverer Verwitterung in alkalischem Medium, das durch Zersetzung der Primärsilikate entstanden ist, ist der Bauxit. Er ist sicherlich bei einem p_H im Übergang alkalisch zu neutral gebildet; über p_H 8,5 wird das Al wieder merklich löslich. Andererseits erfordert der fast völlige Abtransport des SiO_2 ein alkalisches Medium (Löslichkeitsdaten siehe [75b]). Die Zinkgehalte sprechen dafür, daß das p_H während des ganzen Abbaues der Primärgesteine > 7 war.

Die folgenden Werte sind Resultate von Betriebsanalysen jeweils am Durchschnitt von mehreren 1000 t Gestein. Analysenmethode: Titration des Zn-Hg-Rhodanids mit KJO_3/Chloroform. Die Werte⁺ beziehen sich auf bei 105° C getrocknete Proben:

	% Zn
148.* Bauxit von Druis (Dalmatien)	0,028—0,036
149.* Bauxit von Mostar (Herzegowina)	0,020—0,028
150.* Bauxit von Südfrankreich	0,012—0,024
151.* Bauxit von Eleusis (Griechenland)	0,016—0,024
152.* Bauxit von Istrien	0,012—0,020
153.* Bauxit von Iszka, St. Georgy (Ungarn)	0,028—0,032
	$D = 0{,}023$

Die aufgeführten Bauxite haben durchschnittlich 25 % Fe_2O_3. Die Primärgesteine der Bauxite sind in ihrer Zusammensetzung meistens unbekannt. Wenn man 15 % Al_2O_3 als Durchschnittswert dieser Gesteine annimmt (etwa Durchschnitt der Eruptive und Sedimente, siehe Correns [75]) und 65 % Al_2O_3 als Durchschnittswert der Bauxite, so entspricht die Bauxitbildung einer Al_2O_3-Anreicherung um den Faktor 4,3. Der Zinkdurchschnitt wäre bei gleicher Anreicherung (also keine Lösung und Fortführung eines der beiden Hydroxyde vorausgesetzt!) etwa 0,0053 % Zn gewesen (Durchschnitt der Eruptive). Man kann also annehmen, daß kein Zink zugeführt worden ist. Eine Lösung und Fortführung größeren Ausmaßes ist ebenfalls unwahrscheinlich. — Die Alkalität von p_H 11 wird unter natürlichen Bedingungen wohl kaum erreicht, dann würde auch das $Zn(OH)_2$ nach vorheriger Lösung des $Al(OH)_3$ beginnen, sich merklich zu lösen. Der amphotere Charakter, der allerdings längst nicht so ausgeprägt ist wie beim Aluminium, macht sich hier bemerkbar. Die polarisierende Wirkung des Zn auf das OH^- ist nicht so stark wie beim Al.

⁺ Die Werte sind mir freundlicherweise von den Vereinigten Aluminiumwerken (Lippewerk) zur Verfügung gestellt worden.

Mit größerer Mobilisierung von Zink ist die Zersetzung der sulfidischen Vorkommen verbunden, bemerkbar vor allem auf Lagerstätten. Schneiderhöhn [76] hat die einzelnen Stadien der Oxydation und Auflösung in Sicker-, Fließ- und Oszillationszone der Grundwässer und die spätere Zementation in der Stagnationszone untersucht. Diese Vorgänge kann man nicht schematisieren. Sie sind von der Zusammensetzung der Erzkörper, der Durchlässigkeit der Gesteine und vor allem vom O_2- und CO_2-Gehalt der Wässer wesentlich abhängig. Zink gehört allerdings zu den besonders leicht mobilisierbaren Elementen. In der Oxydationszone von Zinksulfiden haben wir mit der Bildung von Hydroxyden (Hydrozinkit), Karbonaten (Zinkspat-Smithonit) und Sulfaten (Goslarit) zu rechnen. Erst in zweiter Linie entstehen komplexe Verbindungen wie Phosphate (Hopeit), Arseniate (Adamin), Vanadate (Descloizit), Silikate (Hemimorphit-Kieselzinkerz).

Die Zersetzung wird wesentlich durch die bei der Verwitterung von FeS_2 entstehende Schwefelsäure verstärkt. Die Reihenfolge der Wiederausfällbarkeit in der Zementationszone richtet sich nach dem Redoxpotential der Elemente. — Durch die Absenkung des Grundwasserspiegels sind auf Erzgruben künstliche Verhältnisse der Oxydationszone geschaffen. Als Beispiel seien 3 Grubenwasseranalysen zitiert ([77], S. 191).

	% Zn
Grubenwasser aus der Missouri-Zink-Region (H. N. Stokes)	10,74
Grubenwasser aus der Missouri-Zink-Region (H. N. Stokes)	24,80
Grubenwasser, Mountain View Mine, Butte (Montana) (Hillebrand)	0,37

Gegenüber Spuren bei den beiden ersten Analysen hat die dritte 38,72 % Cu.

Das Zink wird entweder als Sulfat oder als Bikarbonat in echter Lösung in sauren Wässern vom Erzkörper fortgetragen werden:

Quelle von Shoal Creek, 4,5 Meilen westlich von Joplin (Hillebrand) . . . . 22,31 % Zn

Die ihrem Potential nach edleren Elemente der Lagerstätte sind hier nicht mehr oder nur noch in Spuren vorhanden.

Quelle in Srebrenice (Bosnien) mit 1,37 % freier Schwefelsäure (E. Ludwig) . . 0,30 % Zn

Der größte Teil der derart transportierten Zinkmengen findet sich in den Sedimenten der Umgebung der Lagerstätte wieder. Die Transportweite in ionarer Lösung ist durch steigende Verdünnung und das p_H heraufsetzende Zuflüsse begrenzt. Clarke [1] zitiert in seiner Analysensammlung eine Reihe von Zn-Werten sog. „Tallow Clays" (Talg-Tone) von Joplin und anderen Lagerstätten in Missouri, Arkansas und Virginia. Es seien nur wenige Beispiele angeführt:

	% Zn
154.* Tallow Clay, Joplin (Missouri) (T. M. Chatard) (mit 0,16 % MgO, 1,07 % CaO)	15,4
155.* Tallow Clay, Joplin (mit 0,20 % MgO, 1,38 % CaO)	17,7
156.* Tallow Clay, Great Western Mine, Granby (Missouri) (H. N. Stokes) (mit 2,35 % CaO, 0,80 % MgO)	21,0
157.* Tallow Clay, Woodcock Mine (Missouri) (mit 2,7 % CaO, 0,76 % MgO)	30,2
158.* Tallow Clay, Coone Hallow Boone County (Arkansas) (mit 1,56 % CaO, 0,61 % MgO)	20,0

Von deutschen Lagerstätten beschreibt Risse [78] als erster ein zinkhaltiges, tonartiges Mineralvorkommen (Moresnit). Es findet sich bei Altenberg (Aachen) zusammen mit Smithonit, Glimmer und Chlorit. Nach den heutigen Kenntnissen von reinem Vorkommen hat man dieses Mineral Saukonit genannt [79], [80].

Kristallographisch gehört die Verbindung in die Abteilung der Dreischichtstrukturen, zu denen auch der Montmorillonit zählt, und hierin wiederum zur Gruppe der Saponite. Die Saponite haben überwiegend zweiwertige Ionen in den Oktaederzentren und besitzen quellfähige Gitter. Die Eigenschaften des Saukonits sind ähnlich denen des Saponits. Ross [80] zitiert eine Reihe von Saukonitanalysen an Material aus Pennsylvanien, Leadville, Arkansas und Wisconsin mit einem Gehalt von 18—31,6% Zink. Es liegt die Vermutung nahe, daß die von Clarke angeführten „Tallow Clays" größtenteils dieses Mineral enthalten.

Transport des Zinks: Die hohen Konzentrationen von Zink in Sedimenten nahe den primären Vorkommen sind zu erwarten, weil die Abflüsse aus den Lagerstätten mit Verdünnung und Zufluß auf einige Entfernung den Charakter normaler Gewässer mit ihren geringen Schwankungen in p_H und CO_2-Gehalt bekommen. In welcher Form kann das Zink in ihnen weitertransportiert werden? Beim p_H 5 beginnt die Bildung von $Zn(OH)_2$, die bei p_H7 praktisch vollständig ist. Mit dem Löslichkeitsprodukt $L = 1{,}3 \cdot 10^{-17}$ bei 25° C gehört dieses Hydroxyd zu den schwerstlöslichen. Aus einer Reihe im Gmelinschen Handbuch [81] zitierter vergeblicher Versuche — nur wenige erfolgreiche sind erwähnt — geht hervor, daß Zinkhydroxydsole schwierig darzustellen und stabil zu halten sind. Einen Soltransport könnte man sich nur bei stabilisierender Einwirkung von Schutzkolloiden vorstellen. Die Löslichkeit des Zinkkarbonats ist geringer, als die des Kalziumkarbonats, und etwas besser als die des $Fe^{\cdot\cdot}$-Karbonats. Sie beträgt 18,3 mg/l bei 25° C und es könnten merkliche Mengen Zink als Karbonat gelöst werden, wenn man bedenkt, daß die Löslichkeit ohne Einfluß von Lösungsgenossen eine Konzentration von 0,001% Zn im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ermöglicht. Allerdings hydrolysiert das Zinkkarbonat sehr leicht zu basischem Karbonat. Das als Bikarbonat gelöste Zink wird nicht weit transportiert, weil die Kalktrübe von Zuflüssen es sofort als Karbonat ausfällt.

Das Meerwasser enthält nach den Untersuchungen von H. Wattenberg [82] 5 mg/t = $5 \cdot 10^{-7}$% Zn. Das ist mehr als das Doppelte des Eisengehaltes.

Nach dem Zinkwert von 235 Mississippischlammen (Steiger bei Clarke [77]) zu urteilen, wird dem Tiefseesediment nur ein kleiner Teil des Zn mechanisch in nichtkolloidalen Korngrößen von den Kontinenten zugeführt. Die Schlamme enthalten im Durchschnitt 0,0008% Zn.

Vorwiegend pelitische Sedimente

Die feinklastischen Sedimente werden das Zink in den Residuen und den Neubildungen enthalten. Nach den Beobachtungen bei der Verwitterung der Glimmer muß der Hauptanteil in den Neubildungen gesucht werden.

Durchschnittsproben von Tiefseetonen sind ebenfalls von Steiger (bei Clarke [77]) analysiert worden.

		% Zn
159.*	Durchschnitt 51 Proben Roten Tones beider Ozeane (meist von der Challenger-Expedition)	0,004
160.*	Durchschnitt 52 Proben landnaher Ablagerungen, Schlamme und 48 Blauschlicke aus 250—3900 m Meerestiefe	0,0055

In den folgenden Einzelanalysen werden Proben gut untersuchten Materials von der deutschen Meteorexpedition (1925—1927) und der schwedischen Albatros-

expedition (1947—1948) benutzt. Um möglicherweise eine Erklärung von unterschiedlichen Zinkgehalten finden zu können, sind die Untersuchungsergebnisse von Correns [84] und Locher [85] benutzt worden, die dieses Material eingehend bearbeitet haben. (Alle Zinkangaben beziehen sich auf Trockenproben.)

	% Zn
161. Roter Ton, Albatrosstation 359, Kern 255, Sedimenttiefe 833,9—840,7 cm, Position etwa 1000 km NO Amazonasmündung, 4490 m Tiefe	0,0050
162. Blauschlick, dieselbe Station, 44 cm Sedimenttiefe	0,0049
163. Globigerinenreicher Roter Ton, dieselbe Station, 20,5—25,8 cm Sedimenttiefe (10,25% Globigerinen, 50% $CaCO_3$)	0,0058
164. Sand, Albatrosstation 360, Kern 257, Sedimenttiefe 861,5—867,4 cm, Position etwa 200 km NW Station 359, 4470 m Tiefe	0,0070
165. Feinsandiger Ton (bräunlich-grau), Meteorstation 294a, 450 km W Albatrosstation 359 (näher an der Amazonasmündung), 28-cm-Kern	0,0034
166. Roter Ton, Meteorstation 250/I oben, vor Kap S. Roque (Südamerika) (4,5% $CaCO_3$), 0,0—3 cm Sedimenttiefe	0,017
167. Kalkiger Ton, reich an Globigerinen, Meteorstation 242 Mitte 2, Golf von Guinea, 5156 m Tiefe (48,3% $CaCO_3$)	0,0060
168. Kalkiger Ton, dieselbe Station: I oben, 5 cm Sedimenttiefe (41% $CaCO_3$) (Foraminiferenzahl 900)	0,0023
169. Roter Ton, Meteorstation 282/I oben, westlich Kap Verden, 5367 m Tiefe (24% $CaCO_3$), 0,0—3,3 cm Sedimenttiefe (Foraminiferenzahl 660)	0,0044
170. Roter Ton, dieselbe Station: II unten, 33,7—37 cm Sedimenttiefe (5% $CaCO_3$) (wenig Foraminiferen)	0,010

Es ist sehr schwer und teilweise unmöglich, aus dem Mineralbestand bzw. chemischen Angaben sicher die Unterschiede in den Werten dieser Proben zu erklären. Gut stimmen der Rote Ton und der Blauschlick von Albatros 359 überein, das paßt zu der annähernd gleichen mineralogischen Zusammensetzung von: 70% Glimmermineralen, 14% Quarz, 11% Kaolinit, 2% Feldspat und 2% Montmorillonit. Mit Ausnahme der 50% Kalk hat der globigerinenreiche Ton dieser Station diese relative Zusammensetzung. Vermutlich tragen die Globigerinen zum etwas höheren, als durchschnittlichen Zn-Gehalt bei. Eine Analyse der Globigerinen $> 200\ \mu$ Durchmesser ergibt 0,018% Zn. Der Sand der Albatrosstation 360 setzt sich aus 56% Quarz, 15,5% Feldspat und 27% Glimmermineralen (Chlorit und Illit) und durch FeOOH verkitteten Aggregaten zusammen. Der Zinkgehalt ist für einen Sand hoch. Er wird eher in den Aggregaten, als in den Glimmern zu suchen sein. Locher hält diese Aggregate für Kotballen. Das Material enthält über 1% P_2O_5. Brundin fand in ozeanischen Phosphaten der Südseeinseln das Zink in Anreicherungen über 0,1% [13d]. Von der Station 282 II unten mit dem hohen Zinkwert wird ebenfalls das Vorkommen von Aggregaten vermutlicher organischer Herkunft beschrieben, dasselbe gilt für Meteorstation 250 I oben mit dem höchsten Zinkwert dieser Analysenreihe, während derartige Angaben bei den anderen Proben nicht zu finden sind.

Der Durchschnitt dieser Tiefseetone liegt etwas höher als die Werte, die Clarke von Steiger zitiert.

Höhere Zinkkonzentrationen in Tiefseeproben sind ebenfalls in Material zu erwarten, das Manganknollen enthält. Clarke [1] gibt 0,16% Zn für eine Manganknolle aus 4340 m Ozeantiefe von der Challengerexpedition an. In der oben aufgeführten Analysenreihe sind keine abnorm hohen MnO-Werte gefunden worden, die auf ein derartiges Vorkommen hinweisen könnten.

Eine Reihe von Durchschnittsanalysen soll zunächst einen Überblick über die Größenordnung des Vorkommens und die Variationsbreite des Zinks in gewöhnlichen Tonen und Tonschiefern ermöglichen.

	% Zn
171. 14 japanische paläozoische Tonschiefer (Hauptinsel Honschu)	0,0039
172. 10 japanische mesozoische Tonschiefer (9 von Honschu, 1 von Tsuschima)	0,0039
173. 36 europäische paläozoische Tonschiefer (Untersilur bis zu den Bunten Letten des oberen Zechsteins) (Zusammensetzung [54])	0,0034

Die chemische Analyse der 3 Proben [83] zeigt auch in den Hauptkomponenten keine größeren Unterschiede. Der $Fe^{\cdot\cdot}$-Gehalt der japanischen Schiefer ist doppelt so groß wie der der europäischen, der Gesamteisengehalt etwa gleich.

Die Konstanz im Zinkwert bei Proben verschiedensten Alters und weit voneinander entfernt liegender Vorkommen ist erstaunlich. Leider läßt sich über die Aufteilung des Zinks auf die verschiedenen Mineralkomponenten nichts aussagen.

Die Einzelproben sind zum überwiegenden Teil zur Untersuchung des Einflusses irgendwelcher spezieller Faktoren auf den Zinkgehalt hin untersucht worden:

	% Zn
174. Culmtonschiefer, Waldenburg (Schlesien)	0,0063
175. Glaukonitton, Uelsen (Bentheim), Ziegelei Lemke	0,0036
176. Tertiärer Hafenton, Groß-Almerode (Hessen), Lengemann-Schacht	0,0023

Analyse Nr. 175 zeigt, daß der Glaukonitgehalt keine Abweichung vom Durchschnitt bewirkt. Der tertiäre Hafenton ist sicher eine Süßwasserbildung. Nach F. Lippmann [86] enthält er rund 40% Quarz, 40% eines Kaolinitminerals (Fire-Clay-Mineral?) und etwa 10% Illit. Bisher zeigen die Untersuchungen, daß bei Vorkommen dieser 3 Minerale der Hauptzinkanteil im Kaolinit zu suchen ist, der demnach 0,004—0,005% Zn hat.

Im Gegensatz zu einer Angabe von Biltz und Markus [87] über eine Probe des grauen Salztons des Berlepschschachtes in Staßfurth mit 0,088% Zn enthalten die hier untersuchten ähnlichen Gesteine geringere Konzentrationen:

	% Zn
177. Grauer Salzton, Volkenroda-Pöthen (Thüringen), toniger Teilbohrkern	0,0032
178. Roter Salzton, Königshall Hindenburg, Reyershausen (Hannover)	0,0018

Die relativ hohen Gehalte der Salztone an Muskovit und Quarz können sich in niedrigen Zinkwerten bemerkbar machen. Biltz und Markus fanden die hohe Konzentration nur in einer Probe; dem ist wohl keine regionale Bedeutung beizumessen. Es sind unter anderem auch FeS_2-führende Partien im Salzton bekannt. Sporadisch in verschiedenen Tonen vorkommende Zinkblendeeinschlüsse können solche vom Mittel abweichenden hohen Zinkwerte verursachen.

Derartige Einschlüsse finden sich unter anderem im Wealdenton von Duingen (Hilsmulde) und in den Hagenowischichten des Lias α_1 in Göttingen (Ziegelei Levin). Die Zinkblende des Wealdentons liegt in geodenartigen festen Partien, die des Liastones in tonigen Kalklinsen. Eine derartige Linse hatte durchschnittlich 61% $CaCO_3$. Sie ist von Kalkspatgängen durchsetzt. Kleine Teile der Gänge sind von schwarzbrauner Zinkblende ausgefüllt, auf anderen schmalen Klüften findet sich ein Pyritbesatz:

	% Zn
179. Tonige Kalklinse aus den Hagenowischichten des Lias α_1, Göttingen (Ziegelei Levin)	0,0040
180. Schieferton Lias α_1, Hagenowischichten (Ziegelei Levin)	0,0030

Die Hagenowischichten haben in ihrem Liegenden sog. Papierschiefer, die reichlich im Sediment gebildete Gipskristalle enthalten. Ihre Bildung kann man auf die Zirkulation schwefelsaurer Wässer zurückführen, die aus zersetztem FeS_2 der recht bituminösen Tonschiefer entstehen können. Vielleicht haben diese Wässer einen Teil der im Gestein vorhandenen Zn-Konzentration mobilisiert und bei der Neutralisation durch den in Konkretionen angereicherten Kalk ausgeschieden. Einzelne Zinkblendeimprägnationen von Fossilien verschiedener Vorkommen lassen sich ähnlich erklären.

Bituminöse Tone können durch einen außergewöhnlichen Zn-Gehalt auffallen. Die genetisch noch vielumstrittene Erzführung des Kupferschiefers soll hier nur angedeutet werden. Als Durchschnittsgehalt an Zink der in Mansfeld bauwürdigen Schichten wird von Wagemann [88] 0,9% Zn angegeben. Für die vorliegende Arbeit sind 3 Analysen von Lias-ε-Schiefern verschiedener Vorkommen gemacht worden:

	% Zn
181. Posidonienschiefer Lias ε, Bohrung Etzel bei Bremen	0,018
182. Posidonienschiefer Lias ε, Wenzen (Hannover), Bachböschung 70 m südlich Bahn Kreiensen – Holzminden	0,0059
183. Posidonienschiefer Lias ε, Echte bei Kahlefeld (Hannover) (Grubenaufschluß?)	0,062

Der relativ niedrige Gehalt der 2. Probe ist sicherlich einem Verlust durch Verwitterung zuzuschreiben; die beiden anderen Untersuchungen sind an sehr frischem Gestein durchgeführt worden. Die fraktionierte Destillation der beiden Gesteine mit höherer Konzentration ergibt, daß $^1/_3$—$^1/_2$ des Gesamtzinks als Sulfid vorliegt. Der Rest ist in die Tonminerale eingebaut, ein weiterer Beweis dafür, daß diese Strukturen verhältnismäßig viel Zink aufnehmen können. Die Sedimentbildungsbedingungen des Schwarzen Meeres, des Lias ε und des Kupferschiefermeeres sind häufig miteinander verglichen worden. Leider stehen außer diesen 3 Zinkanalysen keine Bestimmungen von Cu, Pb, V usw. zur Verfügung, um einen Vergleich der Sedimente ähnlicher Entstehung im Metallgehalt zu ermöglichen. Man darf vielleicht eine Ähnlichkeit der Metallführung, bei niedrigeren Absolutkonzentrationen im Posidonienschiefer, vermuten. I. und W. Noddack [92] berichten, daß das Wasser des Gullmar-Fjordes in Südwestschweden 0,0014% Zn enthält. Da Fjorde meistens schlecht gelüftete Gewässer sind, ist ein Vergleich mit den eben erwähnten Verhältnissen nicht unmöglich. — Die folgende Analysengruppe soll klären, ob die Bitumina grundsätzlich höhere Zn-Gehalte mitbringen:

	% Zn
184. Ton Lias α_2, Bohrung Eldingen 5, 20 km ONO Celle, 1594—1596 m Teufe (abschließende Tonschicht)	0,0009
185. Ton Lias α_{1-2}, Bohrung Eldingen 3 (1490—1496 m Teufe)	0,0009
186. Erdöl, Bohrung Eldingen 14	$\leq$0,0006

Der Lias α wird hier als Muttergestein des Erdöls angesehen. Diese Resultate beweisen, daß die Bitumenbildung nicht grundsätzlich mit der Anreicherung von Zn im Sediment verbunden zu sein braucht.

Heide und Singer [17] analysierten nach der Dithizonmehtode 17 Proben eines Muschelkalk-Röt-Profiles nahe bei Jena. Daraus sollen einige Werte für toniges Material, die eine Größenordnung über denen von Kalk liegen, zitiert werden:

		% Zn
187.*	Röt-Ton, 1 m unter der Coelestinbank, Zementwerk Steudnitz, nördlich Jena	0,007
188.*	Flaserige Mergel des Röt, 4 m unter der Coelestinbank, Zementwerk Steudnitz, nördlich Jena	0,016
189.*	Mittlerer Röt, roter Mergel, Zementwerk Göschwitz, südlich Jena	0,012
190.*	Unterer Röt, graugrüner Mergel unter Muschelbreccie, Zementwerk Göschwitz, südlich Jena	0,006
191.*	Unterer Röt, Bruchsohle über fossilfreien Gipsen, Zementwerk Göschwitz	0,007

Zur Durchschnittsberechnung der Tone mit Ausnahme der Tiefseeproben wird das Mittel der 3 Lias-ε-, 2 Lias-α_1- und 5 Rötanalysen als je eine Probe gerechnet, weil ihr Anteil an der Gesamtmasse der Tone und Tonschiefer keine höhere Bewertung zuläßt. Der Durchschnitt ist dann:

$$D_{69} = 0{,}0040\,\%\ \text{Zn}.$$

Bei der fraktionierten Destillation der 36 paläozoischen Tonschiefer läßt sich kein ZnS (> 0,001 % Zn) nachweisen.

Vorwiegend psammitische Sedimente (Sandsteine, Grauwacken)

Die Mineralanalysen auf Zink und kristallographische Überlegungen zeigen, daß man relativ hohe Konzentrationen dieses Elements nicht in Sedimenten erwarten darf, in denen Quarz das überwiegend vorkommende Mineral ist. Arkosen, schwermineralreiche Sande und Grauwacken werden über dem Mittel liegen:

		% Zn
192.	Durchschnitt 11 Karbonsandsteine (Zusammensetzung [43]) (Ruhrgebiet 7, Hessen 1, Osnabrück 2, Saargebiet 1)	0,0041
193.	Durchschnitt 12 Kreidesandsteine (Zusammensetzung [43]) (4 Senon: Sachsen-Schlesien, 4 Cenoman-Neokom-Gault: Harzrand, 4 Wealden: Deister)	0,0012
194.	Durchschnitt 23 Buntsandsteine (Zusammensetzung [43]) (1 Rötprobe, 20 Glimmersandsteine: Hessen, Baden, Bayern und Wesergebirge	0,0016
195.	Buntsandstein, Reinhausen-Bremke bei Göttingen (Bausandsteinzone)	0,0002
196.	Durchschnitt 10 Quarzite, (Zusammensetzung [43]) (Thüringen 2, Rheinische Masse 6, Harz 2)	0,0024
		$D_{46} = 0{,}0016$

Reiner Quarzsand liegt, wie Analyse Nr. 47 zeigt, unter der Nachweisgrenze des Verfahrens. Sehr quarzreich und glimmerarm ist die Bausandsteinprobe. Dem geringen MgO-Gehalt (0,054 %) nach zu urteilen, hat auch der Durchschnitt der Buntsandsteine nicht sehr viel Muskovit. Sein SiO_2-Gehalt ist 80,95 %. Der Zn-Wert des Karbonsandsteines kann nicht als normal angesehen werden, weil in ihm sekundäre Zn-Anreicherungen zu erwarten sind. Durch Markasitzersetzung entstehen schwefelsaure Wässer, die einen Teil der Spurenelemente der Kohle transportieren. Die 11 Karbonsandsteine sind deshalb zur Durchschnittsbildung für Sandsteine nicht berücksichtigt worden.

Am Beispiel der Grauwacken soll gezeigt werden, daß es unmöglich ist, bei mineralogisch derartig komplex zusammengesetzten Gesteinen etwas über die Abhängigkeit des Zinkgehaltes von der Mineralzusammensetzung auszusagen:

		% Zn
197.	Durchschnitt von 17 Grauwacken (Zusammensetzung [43]) (9 devon. Grauwacken: Rheinische Masse, Harz, 8 Culm- und Tanner-Grauwacken: Rheinische Masse, Harz)	0,0061

	FeO	MgO	MnO	Zn
198. Culm-Grauwacke, Clausthaler Silberhütte (Harz), Bruch 500 m südlich Ortschaft. Innersteufer . .	3,34	1,88	0,02	0,0018
199. Culm-Grauwacke, Bruch 6 km südlich Langelsheim (Harz)	3,32	1,48	0,09	0,0015
200. Culm-Grauwacke, Bad Grund (Harz) „Hülfe Gottes", 432 m, Teufe	2,91	0,58	0,22	0,0008
201. Culm-Grauwacke, Südufer Sösetalsperre, Bruch 4,5 km östlich Osterode (Harz).	2,87	1,39	0,03	0,0075
202. Tanner Grauwacke, Andreasbacher Tal, Nähe Bad Lauterberg (Harz), mittlerer großer Bruch (mittelkörniges Gestein)	2,03	2,96	0,05	0,0010
203. Tanner Grauwacke, derselbe Bruch (grobkörniges Gestein)	2,24	2,91	0,05	0,0019
204. Tanner Grauwacke, derselbe Bruch (feinkörniges Gestein)	1,33	4,01	0,06	0,0033

Zum Vergleich des Mineralbestandes mit den Resultaten der Zn-Analysen sind die Untersuchungen von Locher [89] an Culm-Grauwacken und von Helmbold [91] an Tanner Grauwacken herangezogen worden. Die Proben Nr. 197—204 sind Originalmaterial dieser Arbeiten. Um zu zeigen, daß es bei Sedimenten noch wesentlich weniger möglich ist, aus der Konzentration der Komponenten MgO, FeO, MnO Rückschlüsse auf den Zinkgehalt zu ziehen, sind diese Werte angeführt. Das Gestein aus dem Pb-Zn-Gang in Bad Grund hat einen auffallend hohen Mn- und sehr niedrigen Zn-Gehalt. Die Zinkkonzentration in der Grauwacke von der Sösetalsperre ist weit über dem Mittel, ohne daß sich dafür aus bekannten Daten eine Erklärung finden läßt. Das Gestein ist fraktioniert destilliert worden und hat keine Zinkblende. Ebenfalls ist die Untersuchung auf ZnS bei der hoch ausgefallenen Durchschnittsprobe negativ. Die devonischen Grauwacken der Rheinischen Masse müssen den Durchschnittswert über das Mittel der karbonischen Grauwacken des Harzes erhöht haben. (Der Nachteil der Unübersichtlichkeit der Durchschnittsproben macht sich hier leider bemerkbar.) Aus den Gesteinsgeröllen der Tanner Grauwacken geht ein höherer Anteil des sauren als des basischen Materials hervor. Durchschnittlich sind die Zinkgehalte dieser Gesteine also in der Größenordnung der sauren Eruptive und tiefer (Verlust durch die Verwitterung) zu erwarten.

In die Durchschnittsrechnung für Sandsteine werden die Grauwacken nicht einbezogen, weil ihre Komponenten zum größeren Teil die sortierende Beanspruchung der Bestandteile typischer Sandsteine nicht mitgemacht haben. Ihre Transportwege waren relativ kurz.

SiO_2-reiche Gesteine organogenen Ursprungs wie die Kieselschiefer, können bei gleichem und höherem SiO_2-Gehalt wie die Sande über deren Zinkgehalt liegen:

205. Culm-Kieselschiefer, Bahneinschnitt Gelstertal bei Witzenhausen . . . 0,0053 % Zn

Vorwiegend chemische und biogene Sedimente

Trotz der Ähnlichkeit der Bindung des $Ca^{\cdot\cdot}$ im Kalzit und des $Zn^{\cdot\cdot}$ im Smithonit darf man wegen der Größendifferenz zwischen $Ca^{\cdot\cdot}$ (1,06 Å) und $Zn^{\cdot\cdot}$ (0,83 Å) vom kristallographischen Standpunkt aus keine hohen Zinkkonzentrationen in Kalken erwarten. Die Gitterkonstanten der beiden Karbonate sind deutlich verschieden: $ZnCO_3$: $a = 5{,}87$ Å, $CaCO_3$: 6,41 Å. Die Unterschiede zwischen Magnesit und Smithonit wie zwischen Siderit und Smithonit sind nicht sehr ausgeprägt: die Gitterkonstantendifferenz ist hier 0,03 Å bzw. 0,15 Å.

Daß die Aufnahmefähigkeit des Kalzitgitters für Zink sehr begrenzt ist, wird durch die Analysen an Kalken voll bestätigt.:

	% Zn
206. Durchschnitt 32 deutsche Devonkalke (Zusammensetzung [43]) (Anteil Rheinische Masse zu Harz etwa 3:1)	0,0033
207. Durchschnitt 45 deutsche Jurakalksteine (Zusammensetzung [43]), hauptsächlich vom schwäbischen Jura	0,0022
208. Durchschnitt 16 deutsche Kreidekalksteine (Zusammensetzung [43]) hauptsächlich Münstersches Becken und Harzrand	0,0015
209. Cenomanpläner, Kaierde (Hilsmulde) Höhe 226	0,0007

Die Kalke spielen in der Fixierung des Zinks aus zirkulierenden sauren Wässern eine besondere Rolle. Es ist in älteren Kalken ein höherer Zinkgehalt zu erwarten, als in jüngeren, weil die Häufigkeit, in dem Bereich derartiger Wässer zu liegen, mit dem Alter zunimmt. Vermutlich handelt es sich bei den höheren Zn-Konzentrationen um dispersen Smithonit und nicht um ins Kalzitgitter eingebautes Zn. Eine verdünnte $ZnSO_4$-Lösung wird bei ihrer Berührung mit Kalk $ZnCO_3$ ausscheiden.

Die hier untersuchten Dolomite enthalten Zn in der gleichen Größenordnung wie die Kalke. Demnach scheint die Lösung, aus der sie gebildet worden sind, kein oder sehr wenig Zink enthalten zu haben, denn der Einbau des Zn ins Dolomitgitter müßte günstiger sein als ins Kalzitgitter:

	% Zn
210. Zechsteindolomit, Scharzfeld (Harz) (Hauptdolomit)	0,0010
211. Dolomit aus Korallenoolith, Delligsen (Hilsmulde)	0,0004
212. Korallenoolith, Delligsen (Hilsmulde)	0,0007

Aus der Spektralaufnahme geht hervor, daß auch der Korallenoolith schon einen Mg-Anteil enthält. Um für das Defizit beim Dolomit gegenüber dem Kalk eine Mobilisierung bei der Dolomitisierung anzunehmen, fehlt weiteres Beobachtungsmaterial.

Die Proben des schon erwähnten Muschelkalkprofils von Heide und Singer [17] sollen mit Material stratigraphisch ähnlicher Gesteine des Muschelkalkes aus dem Göttinger Gebiet verglichen und ergänzt werden:

Alle Proben Zementwerk Steudnitz, nördlich Jena

	% Zn		% Zn
213. Sandmergel, Göttingen, Hainberg	0,0004	214.* Tonplatten, Gervillienschichten	0,0003
215. Tonmergel, Göttingen, Hainberg	0,0012		
216. Trochitenkalk, Reckershausen (bei Friedland Leine) viele Stielglieder	0,0071	217.* Trochitenkalk	0,0003
		218.* Mittlerer Muschelkalk (Wulstkalk)	0,0004
		219.* Unterer Muschelkalk (Untere Schaumkalkbank)	0,0004
		220.* Untere Terebratelbank	0,0005
222. Oolithbank, Ausschnippetal, NW Göttingen (N Hünenburg)	0,0005	221.* Mittlerer Wellenkalk	0,0004
		223.* Oolithbank	0,0004
		224.* Unterer Wellenkalk	0,0004
225. Wellenkalk, wenige Meter über Röt, NW Eisenbahnunterführung Straße Dransfeld-Varlosen (bei Göttingen)	0,0010	226.* Kalkschiefer, 2 m über Grenzbank	0,0013

Auffallend ist der für Kalke außergewöhnliche Wert des Trochitenkalks von Reckershausen. Eine Erklärung ist dafür bisher nicht gefunden worden. Höhere Konzentrationen treten sonst nur in tonigen Lagen auf.

Die organogenen Kalke sind in einer Reihe von Kalkschalen rezenter Organismen untersucht worden:

	% Zn
227. Seeigel, Bahia	0,0016
228. Verzweigte Koralle (St. Isabella), Fernando Poo	0,0013
229. Serpulit, St. Vincent	0,0012
230. Muschelschale (einer Arca), Strand Gaybu (Pernambuco)	0,0001
231. Schneckenschale (einer Janthina), Praia Granda, St. Vincent	$\leq$0,0003
232. Cephalopodenschale (einer Spirula), Praia Granda, St. Vincent	$\leq$0,0002
233. Globigerinen ($>200\,\mu$), aus globigerinenreichem Roten Ton von Albatrosstation 360, Kern 257	0,018
234. Kalkalgen, Strand bei S. Carlos (Bono Freng), Fernando Poo	0,0004

Auffallend ist nur der Zinkgehalt der Globigerinen. Seeigel, Koralle und Serpulit einerseits, Muschel-, Schnecken-, Cephalopodenschale und Kalkalgen andererseits bilden eine unter sich im Zn-Gehalt ähnliche Gruppe. Der Unterschied zwischen beiden Gruppen wird nur physiologisch zu erklären sein. Die Größenordnung von Cephalopoden-, Schnecken- und Muschelschalen stimmt gut mit der der reinen Muschelkalkproben überein.

Zur Mittelwertbildung für Kalke wird der Durchschnitt durch die Göttinger und Jenaer Muschelkalkanalysen als je eine Probe gerechnet. Die Kalkschalen der Organismen sind nicht berücksichtigt worden.

Der Durchschnitt der Kalke $D_{99} = 0{,}0024$ % Zn entspricht dann etwa dem Mittel der deutschen Jurakalke. Clarke [1] zitiert eine Analyse (Weems) von 9 Kalken und Dolomiten aus Dubuque (Jowa) zu 0,0003 % Zn und von 7 Unterkarbonkalken (Robertson) aus Missouri zu 0,0026 % Zn. Die Größenordnung stimmt mit den neuen Resultaten gut überein.

Der Anteil der Organismen an der Sedimentbildung ist in den letzten Abschnitten vielfach berücksichtigt worden. In mehreren Bildungen beeinflußt er den Zn-Gehalt des Gesteins wesentlich. Es sei an die organischen Phosphate, die Sapropele und die Kalke erinnert. Vernadsky [11] hat auf die Wichtigkeit des Gebietes hingewiesen, in dem sich biochemische und geochemische Fragen berühren. Dieses Grenzgebiet ist aber allein für das Element Zink so komplex und groß, daß es hier nur gestreift werden kann. Zink steht nach dieser Darstellung am Ende der Reihe von Elementen, deren Häufigkeit in der lebenden Substanz mit 0,01—0,1 % einzuschätzen ist. Nach vorsichtigen Angaben über das Vorkommen organischer Substanz befänden sich auf der Erde etwa 10^8 t Zn allein in den Organismen. Die Anreicherung von Zink gegenüber dem Meerwasser schätzt Vernadsky in Meeresorganismen auf $1:10^5$. Austern enthalten 0,02—0,03 % Zn (bezogen auf frische Substanz), Schnecken 0,003—0,005 %. Bei Fischen ist die Konzentration um mindestens eine Größenordnung tiefer. Ausführliche Darstellungen, verbunden mit Analysentabellen und Literaturzitaten finden sich in K. Scharrers „Biochemie der Spurenelemente" [91]. Eine Zusammenstellung neuerer Daten und Arbeiten wird auch von Lundegårdh [16b] gegeben.

Bei den einzelnen Organismen treten große Unterschiede in den Konzentrationen stimulierender Wirksamkeit und toxischer Wirkung von Zink auf. In bestimmten Organen und Organismen finden sich Anreicherungen, deren physiologische Bedeutung

vielfach noch nicht geklärt ist. Die Aderhaut des Knochenfischauges ist z. B. das zinkreichste Gewebe im Körper der Wirbeltiere. Spezifische Arten von Pflanzen und Tieren haben sich höheren Zinkkonzentrationen angepaßt und sind anscheinend jetzt davon abhängig. Bekannt ist das Beispiel des Gallmeiveilchens viola calaminaria. Ein Maximum von 16% Zn wird in der Asche von Thlaspi calaminate gefunden. I. und W. Noddack [92] berichten von Fischarten mit 0,014—0,155% Zn aus dem Cullmar-Fjord in Südwestschweden, dessen Wasser 0,0014% Zn enthält.

Geochemisch ist die Anreicherung in Pflanzen besonders wichtig, die vermutlich physiologisch mit dem Chlorophyll zusammenhängt. In humosen Böden gehört Zn zu den relativ häufigsten Spurenelementen. Goldschmidt und Peters [93] fanden in den Aschen bestimmter Kohlen Zn-Mengen bis 1%. Nach späteren Veröffentlichungen (1943) von Goldschmidt [94] ist der maximale Zn-Gehalt, mit dem man in Kohlenaschen rechnen muß, 2%. Nach eigenen Abschätzungen gehört der Anthrazit von Pennsylvanien zu den Zn-reichsten Kohlen. Bei der Verkokung der Kohlen geht das Zink großenteils in den Teer. Die Analyse einer Teerasche ergibt 1% Zn. 2 Proben unveraschter Steinkohlen sind untersucht worden:

	% Zn
235. Wealdenkohle, Flöz im Sandstein des Harrl SO Bückeburg	0,0007
236. Karbonkohle, Hindenburg (Oberschlesien) (Grube Königin Luise) (Westfeld)	0,0029

Für Aschen verschiedenster rezenter Pflanzen gibt Scharrer im Durchschnitt etwa 0,5—1% Zn an.

Ergebnisse der Sedimentgesteinsanalysen

Mit der Untersuchung der sedimentären Gesteine läßt sich zumindest die Größenordnung des Zinkgehaltes der vorher einzeln analysierten hellen Minerale bestätigen. Durch wechselnde Grade von Zersetzung dunkler Minerale und sekundäre Zn-reiche Bildungen sind die Verhältnisse in den Sedimenten so unübersichtlich, daß der Zinkgehalt nur in Ausnahmefällen quantitativ bestimmten Mineralen zuzuordnen ist. Durch diese Analysenreihe ist eine Abschätzung der durchschnittlichen Zn-Aufnahme in Kalzit hinzugekommen. Die Absolutkonzentration ist erwartungsgemäß in Kalken und Sandsteinen niedrig. Der Hauptbestand der Sandsteine stammt aus den hellen Mineralen der Eruptive. Der wesentliche Stoffwechsel des Zn findet zwischen den dunklen Mineralen der Eruptive und den Tonen statt. Von besonderer Bedeutung sind hier als Zn-Träger die Tonminerale.

Die Zinkblende ist auch am Zn-Gehalt der Sedimente nur untergeordnet beteiligt. Bei fraktionierter Destillation der Proben:

36 paläozoische Tonschiefer
Culmgrauwacke Sösetalsperre
14 Grauwacken

wird kein ZnS (> 0,001% Zn) gefunden. Allerdings ist die Möglichkeit sekundärer Zinkblende bei entsprechendem Kalkgehalt in vielen Gesteinen gegeben, wenn sie für saure Verwitterungslösungen erreichbar sind, die Zink mitführen. Der Zn-Durchschnitt der Sedimente wird nach den von Goldschmidt [94] vorgeschlagenen und von v. Engelhardt [43] erweiterten Massenanteilabschätzungen ermittelt.

Die wesentliche Masse der Sedimente machen Tone und Tonschiefer aus. Für die Berechnung des Tondurchschnitts werden 2 Möglichkeiten angegeben:

1. Alleinige Verwendung des Mittels der auf den heutigen Kontinenten abgelagerten Tone und Tonschiefer.

2. Beteiligung der Tiefseetone am Durchschnitt im Verhältnis kontinentaler: Tiefseeton = 2:3.

Im 2. Vorschlag sind etwa die von den Tonen bedeckten Flächen, nicht aber ihre Mächtigkeiten berücksichtigt. Die unterschiedliche Sedimentationsgeschwindigkeit ist dabei völlig vernachlässigt. Als Tiefseetondurchschnitt wird das Mittel der Analysen Nr. 161—163 gewählt. Diese Proben repräsentieren globigerinenreichen Roten Ton, Roten Ton und Blauschlick und haben nach Locher den gleichen, vielfach gefundenen relativen Mineralbestand. Wegen der geringen Unterschiede im Zn-Gehalt sind die Verhältnisse der Massenanteile der verschiedenen Tone am Gesamttiefseesediment nicht berücksichtigt. Durchschnittlich enthalten die Tiefseetone: 0,0052% Zn.

	Gesteine	*%-Anteil Lithosphäre*	*Zn-Gehalt der Gesteinsgruppen in %*	*Der Häufigkeit entsprechender Zn-Anteil in %*
1.	Tonschiefer und Tone	79,6	0,0040	0,00317
	Sandsteine	11,9	0,0016	0,00019
	Kalke	8,1	0,0024	0,00019
	Dolomite	0,4	0,0007	—
				0,0036
2.	Tonschiefer und Tone	79,6	0,0047	0,00373
	Sandsteine	11,9	0,0016	0,00019
	Kalke	8,1	0,0024	0,00019
	Dolomite	0,4	0,0007	—
				0,0041

Zinkbilanz der oberen Lithosphäre

Der Kreislauf des Zinks geht im wesentlichen von den hydroxylhaltigen Fe"-Mg-Mineralen magmatischer Entstehung aus. Nach ihrem Anteil im Zn-Gesamtbestand der Eruptive folgen dann Pyroxene, Magnetite, Olivine und Feldspäte. Der Zn-Gehalt von Quarz und Muskovit ist unbedeutend. Die Zinkblendelagerstätten stellen zwar örtliche Anreicherungen dar (bis zum Verhältnis 1:3000 [46]), sind aber in ihrem Massenanteil unbedeutend. Bei der chemischen Verwitterung kann ein Teil des Zinkgehalts der dunklen Minerale in ionarer Lösung mobilisiert werden. Ein Transport ist allerdings unter den Verhältnissen gewöhnlicher binnenländischer Gewässer praktisch nur mechanisch in Form des Hydroxyds, Hydrokarbonats, Karbonats oder als Komponente von Tonmineralen und Residuen möglich. Goldschmidt [95] nimmt eine Sorption an Mn- oder Fe-Hydrolysate an. Ein Soltransport läßt sich nur mit Hilfe von Schutzkolloiden denken. Einen Teil des bei der Verwitterung im Boden fixierten Zn werden die Pflanzen als ihren Bedarf beziehen. Die dem Meer vom festländischen Detritus zugeführten Zn-Mengen werden von I. und W. Noddack recht hoch eingeschätzt: 116 mg/t Meerwasser. Die direkte Lieferung von Exhalationen an das Meerwasser ist demgegenüber gering. Der weitaus größte Teil der Zufuhr geht in die Sedimente. Das Meerwasser enthält selbst nur 5 γ/l = 5 mg/t. In den Sedimenten sind wiederum die hydroxylhaltigen Strukturen — die Tonminerale — die Hauptzinkträger.

Eine eventuell in tiefen Regionen der Erdkruste mögliche Aufschmelzung von Tonschiefern (und anderen Sedimenten) schließt den Zyklus.

Eine definitionsgemäße Begrenzung der Erdkruste auf die äußeren 16 km der Erdkugel ist eine willkürliche Festsetzung. Unsere Kenntnisse über die Zusammensetzung der Lithosphäre nehmen mit zunehmender Krustentiefe sehr ab. Deshalb beschränkt man sich in der Berechnung geochemischer Bilanzen in neueren Arbeiten auf die Abschätzung des Umsatzes von der Eruptivverwitterung über das Meerwasser zum Sediment, bezogen auf 1 cm² Erdoberfläche.

Diese Methode ist von Schlösing angeregt und von Goldschmidt [95] und Correns [96] aufgegriffen worden. Sie hat technisch gesehen obendrein den Vorteil kleiner Zahlen:

Die Bilanz läßt sich in der Gleichung

$$E \cdot e_x = M \cdot m_x + S \cdot s_x$$

erfassen.

E = Massenäquivalent des zur Verwitterung nötigen Eruptivgesteins/cm². Goldschmidt gibt für E den Wert 160 kg/cm² an, was Correns etwa bestätigt hat.
e_x = durchschnittlicher Zn-Gehalt der Eruptivgesteine: 0,0050 % Zn.
M = Masse des Meerwassers/cm², nach Berechnungen von Kalle [95]: 278,72 kg/cm².
m_x = Zinkgehalt des Meerwassers: 0,0000005 %.
S = Massenäquivalent des bei der Verwitterung entstehenden Sedimentgesteins/cm². Goldschmidt gibt 169,6 kg/cm² an. Correns hat die ungefähre Richtigkeit des Wertes nachgewiesen.
s_x = durchschnittlicher Zinkgehalt der Sedimente: alternativ: 1. 0,0036 % Zn, 2. 0,0041 % Zn.

Eingesetzt ergibt das:
(Das Glied $M \cdot m_x$ kann wegen des sehr geringen Zn-Gehaltes des Meerwassers vernachlässigt werden.)

1. $160 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ kg Zn $\sim + 169{,}6 \cdot 3{,}55 \cdot 10^{-5}$ kg Zn
800 kg Zn $\sim$ 602 kg Zn

oder mit dem anderen Durchschnitt der Tone und Tonschiefer:

2. $160 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$ kg Zn $\sim + 169{,}6 \cdot 4{,}11 \cdot 10^{-5}$ kg Zn
800 kg Zn $\sim$ 700 kg Zn.

Die Bilanz erscheint unter Berücksichtigung der Werte für die Tiefseetone richtiger. Einen vollen Ausgleich erzielt man allerdings nur unter noch höherer Bewertung der Tiefseeproben gegenüber den auf den heutigen Kontinenten gebildeten Tonen. In derselben Richtung wirkt im Bilanzausgleich eine Erniedrigung des Durchschnittswertes für Granite, deren Mittel unter den Eruptiven am strittigsten war. Die Analysen der amerikanischen sauren Eruptive sind danach gegenüber denen der äquivalenten europäischen zu hoch bewertet.

Die Bilanz gibt eine gute Bestätigung dafür, daß die Werte für saure Eruptive von Lundegårdh sicher zu hoch sind, ebenso die von I. und W. Noddack.

Andererseits ergibt sich aus dieser Arbeit, daß die alte Angabe von Clarke und Washington [5] (0,004 % Zn) und das Ergebnis der leider unveröffentlichten Untersuchungen von Goldschmidt, Brundin und Hörmann [13d] ($\leq$ 0,004 % Zn) bis auf unbedeutende Abweichungen mit den Resultaten der neuen, methodisch andersartigen Analysen übereinstimmt.

Zusammenfassung

Es wird eine spektralanalytische Methode zur Bestimmung von Zink bis minimal 10^{-4} % Zn entwickelt. Zur Erhöhung der Nachweisbarkeit dient ein Anreicherungsverfahren. Die leichtflüchtigen Elemente destillieren aus einem kleinen Kohlerohr (Einwage etwa 300 mg) — durch einen zweiten Bogen geheizt — in den Anregungsbogen. Es ist die Haupteichkurve für das Intensitätsverhältnis der Linien Zn 3345,02Å zu Cd 3252,525 Å aufgenommen worden. Alle Substanzen werden mit Flußsäure-Schwefelsäure aufgeschlossen, um die Differenz der effektiven Siedepunkte von Zn und Cd möglichst gering zu haben. Der mittlere Fehler des Durchschnitts von 2 Analysen liegt bei $\pm$ 20 %, der der Einzelmessung bei $\pm$ 28 %.

Eine Methode fraktionierter Destillation mit derselben Apparatur ermöglicht eine Trennung des in Silikaten und Spinellen vorkommenden Zn von dem als ZnS in Gesteinen auftretenden. Die Nachweisbarkeit getrennter Komponenten reicht bis 10^{-3} % Zn.

Die hydroxylhaltigen Fe-Mg-Minerale führen einen besonders hohen Anteil des Zn-Gehaltes der Eruptive. Nach der durchschnittlich in ihnen vorkommenden Zn-Konzentration folgen Pyroxene, Magnetite, Olivine, Feldspäte, Muskovite und Quarz. — Die Bevorzugung bestimmter Minerale wird kristallographisch gedeutet. Die unterschiedliche Tendenz der das Zn umgebenden Atome oder Komplexe zur Ausbildung homöopolarer Bindungen beeinflußt seine Koordination.

In den basischen Gesteinen bestimmen die Zinkgehalte der Pyroxene (und Magnetite) weitgehend den Gesamtgehalt, bei den sauren Biotite und Hornblenden. Die basischen Gesteine haben im Mittel 0,0118 % Zn, die sauren 0,0045 %. Zusammen mit Durchschnittswerten intermediärer Typen ergibt sich ein Zinkgehalt der Eruptivgesteine von 0,0051 % Zn. Das Mittel der europäischen Granite liegt tiefer, als das der von Sandell und Goldich untersuchten amerikanischen.

Durch fraktionierte Destillation der Proben wird in einer Reihe von Repräsentanten bestimmter Eruptivgesteinstypen kein ZnS gefunden. Kristallographisch begründete Vermutungen über die Wichtigkeit von ZnS in der Zn-Führung der Eruptive sind damit widerlegt. Es wird die Mobilisierung des Zinks bei der chemischen Verwitterung und seine Fixierung untersucht. Auch in den Sedimenten sind einige hydroxylhaltige Minerale besonders aufnahmefähig für Zn, z. B. Kaolinit und Montmorillonit.

Mehrere Analysenreihen an Durchschnitts- und Einzelproben legen Größenordnung und Variationsbreite des Zinkvorkommens in den Sedimenten fest. Die Gruppe der Tone und Tonschiefer hat unter Berücksichtigung des Tiefseematerials durchschnittlich 0,0047 % Zn. Kalke und Sande enthalten weniger Zink. Die biochemische Bedeutung des Elements geht aus Kohlenaschenanalysen hervor.

Die für diese Arbeit ausgeführten 130 Analysen bestätigen zusammen mit den Werten neuerer Untersuchungen bis auf unbedeutende Abweichungen die Häufigkeitsangaben für Zink in der Lithosphäre von Clarke-Washington 1924 (0,004 % Zn) und Goldschmidt 1938 ($\leq$ 0,004 % Zn).

Am Schluß dieser Arbeit erinnere ich mich dankbar an die vielen Untersuchungen anderer Autoren, die die vorliegenden Ergebnise erst ermöglichten.

Mein verehrter Lehrer, Herr Professor Dr. C. W. Correns, hat diese Untersuchungen zur Geochemie des Zinks angeregt und ständig mit seinem Rat und der Diskussion auftretender Probleme unterstützt.

Die Ausarbeitung der analytischen Methodik ist wesentlich durch die Vorschläge von Herrn Professor Dr. R. Mannkopff beeinflußt worden.

Herr Professor Dr. H. G. F. Winkler und Herr Dozent Dr. H. Jagodzinski haben mich freundlicherweise in der Bearbeitung der geochemisch-kristallographischen Zusammenhänge beraten.

Besonderer Dank gilt allen, die Untersuchungsmaterial und wertvolle Originalproben anderer Arbeiten beisteuerten:

Herrn Professor Dr. Correns,
Herrn Dozent Dr. Koritnig,
Herrn Professor Dr. Pettersson,
Fräulein Dr. Schneiderhöhn,
den Herren Doktoren Füchtbauer, Harder, Piller, Helmbold, Locher und Lippmann,
den Vereinigten Aluminiumwerken (Lippewerk),
der Duisburger Kupferhütte,
der Firma *Ringsdorff, Mehlem (Rhld.)*.

Literaturverzeichnis

[1] Clarke, F.W.; Analyses of Rocks and Minerals 1880—1914. Washington Govt. Printing Office, 1915. [2a] Hillebrand, W. F., Emmons, S. F.; The Geology and Mining Industry of Leadville, U.S. Geol. Survey Mon. (App. B) 1886 **12** 592. [2b] Hillebrand, W. F.; Analysis of Silicate and Carbonate Rocks. U.S. Geol. Survey Bulletin 1908 422, 1919 700. [3a] Hillebrand, W. F., Lundell, G. F.; Applied Inorganic Analysis, New York 1929. [3b] Bodansky, M.; Ind. Eng. Chem. 1921 **13** 696. [4] Vogt, J. H. L.; Die relative Verbreitung der Elemente. Z. f. prakt. Geol. 1898. [5] Clarke, F. W., Washington, H. S.; The Composite of the Earth's Crust. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 1924 127. [6] Robertson, J. D.; Lead- and Zinc deposits in Missouri. Missouri Geol. Survey 1894 **7** 479. [7] Clarke, F. W., Steiger, G.; The Relative Abundance of Several Metallic Elements. Washington Acad. Sci. 1914 **4** 58. [8] Berg, G.; Neue Versuche zur Feststellung der relativen Verbreitung seltener Elemente. Z. f. prakt. Geol. 1925 (5) **33** 73. [9] Behrend, F., Berg, G.; Chemische Geologie. F. Enke, Stuttgart 1927. [10a] Noddack, I. und W.; Die Häufigkeit der chemischen Elemente. Naturwissensch. 1930 (35) **18** 757. [10b] Die geochemischen Verteilungskoeffizienten der Elemente. Svensk kemisk Tidskr. 1934 **46** 173. [11] Vernadsky, W. J.; Geochemie in ausgewählten Kapiteln. Akad. Verlagsges., Leipzig 1930. [12a] Fischer, Hellmut; Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern. 1926 (2) **4** 158. [12b] Fischer, Hellmut und Leopoldi, Grete; Nachweis und Bestimmung kleiner Zinkmengen mit Dithizon. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1936 **107** 241. [13a] Goldschmidt, V. M.; Geochemische Verteilungsgesezte der Elemente I—VIII Kristiania 1923—1927, Skrifter Norske Vidanskaps-Akad. Math. nat. Klasse. [13b] Geochemische Verteilungsgesezte und kosmische Häufigkeit der Elemente. Naturw. 1930 (47) **18** 999. [13c] Geochemie. Handwörterbuch der Naturw. 1933 **2** 886. [13d] Geochemische Verteilungsgesezte der Elemente IX: Die Mengenverhältnisse der Elemente und Atomarten. Oslo 1938, s. [13a]. [14] Ottemann, Joachim; Untersuchungen zur Verteilung von Spurenelementen, insbesondere Zinn, in Tiefengesteinen und einigen gesteinsbildenden Mineralien des Harzes. Z. f. angew. Mineral. 1941 **3** 143. [15] Sandell, Ernest B. and Goldich, Samuel S.; The Rarer Metallic Constituents of some American Igneous Rocks. [15a] Sandell, Ernest B. and Goldich, Samuel S.; I. J. Geol. 1943 **51** 99. [15b] Sandell, Ernest B. and Goldich, Samuel S.; II. *ibid* 1943 **51** 167. [16a] Lundegårdh, Per H.; Rock Composition and Development in Central Roslagen, Sweden, Kunigl. Vetenskaps akad. Arkiv f. kemi 1946 **23** A. [16b] Lundegårdh, Per H.; Some Aspects to the Determination and Distribution of Zinc. Ann. of the Royal Agricult. Coll. Sweden 1948 **15**. [16c] Lundegårdh, Per H.; Aspects to the Geochemistry of Chromium, Cobalt, Nickel and Zinc. Sveriges Geologiska Undersökning, Arsbok 43/1949 Nr. 11. [17] Heide, F., Singer, E.; Zur Geochemie des Kupfer und Zink. Naturw. 1950 **23**. [18] Oshrey, H. J., Ballard, W., Schrenk, H.; Spectrochemical Determination of Lead, Cadmium and Zinc in Dusts, Fumes and Ores. J. Opt. Soc. Amer. 1943 **31**. [19] Piper, C. S.; Soil- and Plant-Analysis. 1944 350. [20a] Heller, K.; Sammelreferat über Spurenbestimmung von Zn. Z. Mikrochemie 1933 **12** 391. [20b] Lux, H.; Z. f. anorg. Chemie 1936 **226** 1. [21a] Mannkopff, R.,

Peters, Cl.; Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. f. Physik 1931 **71** 444. [21b] Mannkopff, R.; Anregungsvorgänge und Ionenbewegung im Lichtbogen. Z. f. Physik 1932 **76** 396. [22] Kaiser, H.; Über die verschiedenen Verfahren zur Auswertung der Spektren bei quantitativen spektrochemischen Analysen. Spectrochim. Acta 1941 **2** 1. [23] Drosin, W.; Diplomarbeit 1949, Göttingen (nicht veröffentlicht). [24] Goos, F.; Z. f. Physik 1925 **31** 229. [25] Kochs; Z. f. wissensch. Photogr. 1937 **36** 97, ferner Referat Spectrochim. Acta 1950 **4** 178 und 1947—1949 **3** 459. [26] Seith, W., Ruthard, K.; Chemische Spektralanalyse. Springer 1949. [27] Nach neueren, unveröffentlichten Arbeiten von R. Mannkopff (für Spectrochim. Acta vorgesehen). [28a] Kaiser, H.; Die systematischen Fehler bei der photographisch-photometrischen Auswertung von Spektralaufnahmen. Spectrochim. Acta 1948 **3** 278 und 1948 **3** 296. [28b] Kaiser, H.; Methodische Bemerkungen zur quantitativen Spektralanalyse. Metallwirtschaft 1937 **16** 301. [29] Preuss, E.; Beiträge zur spektralanalytischen Methodik I. Die quantitative Spektralanalyse im Kohlebogen. Z. angew. Mineralogie 1938 (3) **1** 167. [30] Kaiser, H.; Die Genauigkeit bei quantitativen Spektralanalysen. Z. techn. Physik 1936 **17** 227. [31] Kramer, E.; Die spektrochemische Eichkurve für Blei in Wismutverbindungen als Beispiel für allgemeingültige Eichkurven bei leichtflüchtigen Metallverbindungen. Diplomarbeit, Göttingen 1951. [32] Konishi, K., Tsuge, T.; Bull. Agr. Chem. Soc. Japan 1936 **12** 216. [33] Rankama, R., Sahama, Th.; Geochemistry. University of Chicago Press 1949. [34a] Rose, H., Böse, R.; Anreicherungsverfahren zum Nachweis geringer Mengen chemischer Bestandteile in Mineralien. Naturwiss. 1935 **22** 354. [34b] Böse, R.; Optische und spektrographische Untersuchungen an Beryllen, insbesondere bei höheren Temperaturen. N. Jahrb. f. Min. usw. Abt. A BB 1936 **70** 546. [35] Preuss, E.; Beiträge zur spektralanalytischen Methodik II. Bestimmung von Zn, Cd, Hg, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb und Bi durch fraktionierte Destillation. Z. angew. Mineralogie 1940 (1) **3** 8. [36] Kaiser, H.; Grundriß der Fehlertheorie. Z. techn. Physik 1936 **17** 219. [37] Shaw, D. M., Joensum, O. J., Ahrens, L. H.; A Double-Arc-Method for Spectrochemical Analysis of Geological Materials. Spectrochim. Acta 1950 **4** 233. [38] Piller, H.; Über den Schwermineralgehalt von anstehendem und verwittertem Brockengranit nördlich St. Andreasberg. Heidelberger Beiträge z. Min. 1951 **2** 523. [39] Noddack, I. und W.; Die Geochemie des Rheniums. Z. phys. Chem. A 1951 **154** 207. [40] Bray, J. M.; Spectroscopic Distribution of Minor Elements in Igneous Rocks from Jamestown. Bull. Geol. Soc. Amer. 1942 **53** 765. [41] Erämetsä, O.; Zinkgehalte finnischer Minerale mit nichtmetallischem Charakter. Ann. Acad. Sci. Fennicae Ser. A 1945 (14) II. [42] Schneiderhöhn, H.; Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Gustav Fischer, Jena 1941. [43] Engelhardt, W. v.; Geochemie des Barium. Chem. d. Erde 1936 **10** 187. [44] Doelter, C.; Handbuch der Mineralchemie II_2 1917. [45] Zies, E. G.; The Fumarolic Incrustations in the Valley of Ten Thousand Smokes. Nat. Geogr. Soc. Contribut. Tech. Papers I, Katmai Series No. 3, p. 157. [46] Neumann, H.; Notes of the Mineralogy and Geochemistry of Zinc. Min. Magez. 1949 **205** 575. [47] Winkler, H. G. F.; Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Springer-Verlag 1950. [48] Larsen, E. S.; U.S. Geol. Surv. Bull. 679/1921. [49] Fosbag, W. F.; Ganophyllite and Zincian Amphibolite from Franklin Furnace, N. Jersey, Amer. Mineral. 1936 **21** 63. [50] Schiebold, E.; Über die Isomorphie der Feldspatmineralien. N. Jahrb. f. Min. usw. BB 64/A/S. 251. [51a] Fajans, K. und Joos, G.; Molrefraktion von Ionen und Molekülen im Lichte der Atomstruktur. Z. f. Physik 1924 **23** 1. Fajans, K.; Z. f. Physikal. Chemie 1934 **24B** 103. Zusammenfassung: H. G. Grimm und H. Wolff. Atombau und Chemie. Handb. d. Physik B 24/2. [52] Nieuwenburg, G. J. van, Blumendal, H. B.; The Pneumatolytic Synthesis of Silicates. Rec. trav. chim. 1931 **50** 129. [53] Karl, A.; Sur la willémite synthétique. Compt. rend. 1932 **194** 1743. [54] Hevesy, G. v.; Chemical Analysis by Means of X-Rays and its Applications. G. F. Baker Lectures Cornell Univ., vol. 10, New York-London 1932. [55] Noll, W.; Geochemie des Strontiums. Chem. d. Erde 1934 **8** 507. [56] Tröger, W. E.; Spez. Petrogr. d. Eruptivgest. Berlin 1935. [57] Hecht, F.; Mikroanalytische Methoden in der Gesteinsanalyse (nach Hillebrand). Z. anal. Chemie 1937 **110** 385. [58] Wedepohl, K. H.; Der Feldspatbasalt des „Hohen Hagen" bei Dransfeld. Heidelb. Beitr. z. Min. 1950 **2** 378. [59] Barth, T. F. W. Correns, C. W., Eskola, P.; Die Entstehung der Gesteine. Springer, Berlin 1939. [60] Ernst, Th.; Der Melitlithbasalt des Westberges bei Hofgeismar, nördlich von Kassel, ein Assimilationsprodukt ultrabasischer Gesteine. Chem. d. Erde 1936 **10** 631. [61] Mannkopff, R.; Spektrochemische Analyse leichtflüchtiger Substanzen. Vortragsreferat: Physik. Blätter 1949 (9) **5** 427. [62] Koritnig, S.; Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor. Geochim. et Cosmochim. Acta 1951 **1** 89. [63] Larsen, E. S.; Approximate Mineral Compositions of principal Types of Plutone Igneous Rocks, aus Birch, F.: Handbook of Physical Constants. Geol. Soc. Spec. Paper Nr. 36. [64] Teuscher, E. O.; Quantitative Kennzeichnung der westerzgebirgischen Granite. N. Jahrb. f. Min. BB 1935 **69** A 415. [65] Goldich, S.; Evolution of the Central Texas Granites. J. Geol. 1941 **49** 697. [66] Vogt, J. H. L.;

On the average Composition of the Earth's Crust with particular Reference to the Contents of Phosphoric and Titanic Acid: Skrifter Norske Videnskap Akad. Oslo, Mat. Nat. Kl. 1937, No. 7. [67] Wildschrey, E.; Neue und wenig bekannte Mineralien aus dem Siebengebirge und seiner Umgebung. Diss. Bonn 1911. [68] Chudoba, K.; Über seltenere Mineraleinschlüsse in Effusivgesteinen. Zbl. f. Min. 1930 A 342. [69] Ramdohr, P.; Zinkblende als Einschluß im Basalt. N. Jahrb. f. Min. BB 1931 **64** A 681. [70] Eitel, W.; Über das Vorkommen von Zinkblende im Basalt des Bühls bei Kassel. Zbl. f. Min. 1920 A 273. [71] Schwarz, W.; Erzmikroskopische Untersuchung über die Erzführung der Hocheifelbasalte. (Meldearbeit Aachen.) [72] Ramdohr, P.; Erzmineralien in gewöhnlichen magmatischen Gesteinen. Abh. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1940 Math. nat. Klasse Nr. 2. [73] Clarke, F. W., Steiger, G., Washington, H. S.; U.S. Akad. Sci. 1914 **4** 58. [74] Piller, H.; Über Verwitterungsbildungen des Brockengranits nördlich St. Andreasberg. Heidelb. Beitr. z. Min. 1951 (6) **2** 501. [75a] Correns, C. W.; Einführung in die Mineralogie (Kristallographie und Petrologie). Springer-Verlag 1949. [75b] Correns, C. W.; Die chemische Verwitterung der Silikate. Naturw. 1940 (24) **28** 369. [76] Schneiderhöhn, H.; Die Oxydations- und Zementationszone der sulfidischen Erzlagerstätten. Fortschr. Min. 1924 **9** 67. [77] Clarke, F. W.; Data of Geochemistry. U.S. Geol. Surv. Bull. 770. Washington 1924. [78] Risse, H.; Korresp. naturhist. Vereins der Rheinlande und Westfalen (Bonn) 1865 **22** 98. [79] Jasmund, K.; Die silikatischen Tonminerale. Monographie, Verlag Chemie, Weinheim 1951. [80] Ross, C. S.; Amer. Mineral. 1946 **31** 411. [81] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band 32 „Zink". Leipzig-Berlin 1924. [82] Wattenberg, H.; Zur Chemie des Meerwassers. Z. anorgan. u. allg. Chem. B. 1943 **251** 86. [83] Minami, E.; Selengehalte von europäischen und japanischen Tonschiefern. Nachr. d. Ges. Wiss. Göttingen, Math. nat. Kl. 1/12/1935. [84] Correns, C. W.; Die Sedimente des äquatorialen Atlantischen Ozeans. Wiss. Ergebnisse der Deutschen Atlantischen Expedition „Meteor". Berlin-Leipzig 1937. [85] Locher, F. W.; Sedimentpetrographische Untersuchung zweier Lotkerne der Albatros-Expedition. Diss. Göttingen 1951. [86] Lippmann, F.; Mineralogische Untersuchung an einigen niederhessischen Tertiärtonen (noch nicht veröffentlicht). [87] Markus, E., Biltz, W.; Über die Zusammensetzung der Staßfurther Salztone. Z. anorgan. Chemie 1910 **68** 99. [88] Wagemann, K.; Einige Grundlagen und wesentliche Gesichtspunkte zur Frage einer günstigeren Verarbeitung Mansfeldscher Mineralien unter besonderer Berücksichtigung eines Aufbereitungsprozesses. Metall und Erz 23, Halle 1926. [89] Locher, F. W.; Untersuchungen an Culm-Grauwacken des Harzes (nicht veröffentlicht). [90] Helmbold, R.; Beitrag zur Petrographie der Tanner Grauwacken (Diss. Göttingen 1951). [91] Scharrer, K.; Biochemie der Spurenelemente. P. Parey, Berlin 1941. [92] Noddack I. und W.; Häufigkeit der Schwermetalle in Meerestieren. Arkt. Zool. **32** A. Nr. 4 (1—35). [93] Goldschmidt, V. M., Peters, Cl.; Über die Anreicherung seltener Elemente in Steinkohlen. Nachricht. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. Nat. K. 1933/371. [94] Goldschmidt, V. M.; The Occurrence of Rare Elements in Coal Ashes. Lecture deliv. to the B.C.U.R.A. Research Staff. 8. May 1943. [95] Goldschmidt, V. M.; Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. Min. 1933 **17** 112. [96] Correns, C. W.; Die geochemische Bilanz. Naturwiss. 1948 (1) **35** 7.

Geochimica et Cosmochimica Acta, 1953, Vol. 3, pp. 143 to 154. Pergamon Press Ltd. London

Geochemical studies of clay minerals

III. The determination of free silica and free alumina in montmorillonites*

Margaret D. Foster**

ABSTRACT

Determination of free silica by the method proposed made possible the derivation of logical formulas for several specimens of montmorillonites for which the formulas could not be derived from the analyses alone. Other montmorillonites, for which logical formulas could be derived from their analyses, were found to contain small amounts of free silica or free alumina. Others were found to contain neither free silica nor free alumina.

The method consists of the following steps: (1) digestion of 1 g of the specimen with 0·5 N NaOH solution in a covered platinum crucible or dish on a steam bath for 4 hrs, stirring the mixture at 30-min intervals, (2) filtration of the undissolved material, followed by washing several times with 1% NaOH solution, (3) neutralization of the filtrate with HCl, addition of 5 ml HCl in excess, and determination of SiO_2 and Al_2O_3 in the usual way, and (4) calculation of the amount of free SiO_2 or free Al_2O_3, if any, and the amount of attack of the clay structure by the treatment from the ratio of SiO_2 to Al_2O_3 dissolved and the ratio of SiO_2 to Al_2O_3 obtained on analysis.

Tests with 5% Na_2CO_3 solution, the reagent formerly used for the solution of free SiO_2 in rocks and minerals, showed that solution of opal by this reagent is always fractional, never complete, no matter how small the amount present or how long the period of treatment. Re-treatment of the sample results in 90–95% solution if 10 mg or less of opal is present, but for larger amounts of opal the percentage dissolved decreases as the amount present increases.

On the other hand, 75 ml of 0·5 N NaOH completely dissolves as much as 400 mg of opal in 4 hrs digestion in a covered platinum crucible or dish, on a steam bath. However, a weaker solution or a shorter period of digestion does not effect complete solution. The same amount (75 ml) of 0·5 N NaOH also dissolves 90 mg of cristobalite and 57 mg of quartz having a grain size of less than 2 microns.

Use of NaOH also permits determination of the amount of alumina dissolved, and estimation of the extent to which the clay structure was attacked by the treatment.

Introduction

It has long been recognized that fine-grained minerals like the clays may contain admixed or intergrown impurities. Iron and aluminium oxides and hydroxides have been identified in clay minerals by microscopic, x-ray, and differential thermal techniques, and the amount present has been determined semiquantitatively by x-ray and differential thermal methods. Silica, perhaps the most abundant of the impurities to be found in the clays, may be present in the amorphous form, as opal or colloidal gel, or in the crystalline form, as quartz or cristobalite. Both quartz and cristobalite were identified in bentonites by Hofmann, Endell and Wilm [5] almost 20 years ago. These investigators found a correlation between the form in which free silica was present in a bentonite and its geologic age; free silica was present in the older Ordovician bentonites as quartz and in the younger Tertiary bentonites as cristobalite. Gruner [3] identified both quartz and cristobalite in several specimens of bentonite; in others he found only cristobalite. He made no correlation between the geologic age of the bentonite and the form in which silica was present. In this laboratory, both cristobalite and quartz were found in several specimens of bentonite

* Publication authorized by the Director, U.S. Geological Survey.

** Senior Geochemist, U.S. Geological Survey.

ranging in age from Late Cretaceous to Miocene. Opal was definitely identified in one specimen and may be present in two others.

In their study of the minerals of the montmorillonite group, Ross and Hendricks [9] included several specimens that contained so much silica that it was not possible to derive a logical formula for them from their analyses, even when only Si^{+4}, with no Al^{+3}, was assumed to be in tetrahedral coordination. Other specimens, whose analyses could be interpreted in terms of the montmorillonite formula, may, nevertheless, contain small amounts of impurity. As pointed out by Kelley [6], the fact that an analysis can be interpreted in terms of the montmorillonite formula is not proof of the mineralogical purity of the specimen. Kelley showed that "with minerals which contain tetrahedral ions, SiO_2, as impurity, affects the calculated values not only by increasing the number of calculated Si ions, but also by reducing the number of ions with octahedral coordination. If the total calculated octahedral ions is found to be less than 2·0 per half lattice unit, the probability is that the sample contained SiO_2 as impurity". He further pointed out that "the effect of Fe_2O_3 or Al_2O_3 as impurity is to produce changes in the calculated values exactly the opposite of those produced by SiO_2". However, by the Ross and Hendricks method of calculating the formula of montmorillonite, free SiO_2 in excess of a few percent is indicated by a negative value for "Y". If the montmorillonite has very little substituted Al in the tetrahedral group, a very small amount of SiO_2 as impurity results, on calculation of the formula from the analysis, in a negative value for "Y", but if tetrahedral Al ions amount to 0·15 or more positions, free SiO_2 may be present in much larger amounts before a negative "Y" value is obtained in the calculation. Thus the amount of SiO_2 as impurity that may be detected in this method of calculation depends on the composition of the montmorillonite, particularly with respect to tetrahedral Al. For example, in calculating the formula for the specimen of bentonite from Santa Rita, N. Mex., from the analysis, a negative value was obtained for "Y". Ross and Hendricks estimated that this sample contained 4% excess SiO_2. By determination, free SiO_2 in this sample was found to be 4·5%. After adjustment of the analytical values for this amount of free SiO_2, the formula indicated only 0·02 tetrahedral Al. By the same method of calculation, excess Al_2O_3 or Fe_2O_3 is indicated by a high value for number of octahedral positions occupied. As shown by Foster [2], when correction of total Mg for exchangeable Mg is made, and when the determined cation-exchange value is used in the calculation, the number of ions in octahedral coordination is very close to the theoretical 2·00 for most specimens of bentonite. If the number of positions by calculation is more than 2·03, the specimen very probably contains an impurity that results in a high value, on analysis, for Al_2O_3 or Fe_2O_3.

If free SiO_2 is present in not too fine a state of subdivision, it may be separated from the montmorillonite by centrifuging or by suspension of the clay in water after converting the montmorillonite to the sodium form, but if it is present in a colloidal state of subdivision it cannot be separated form the clay mineral in this way. Gruner [3] found that in some specimens that contained both cristobalite and quartz, the cristobalite was in a much finer state of subdivision than the quartz. X-ray photographs of untreated materials showed 10 to 15% of quartz and some cristobalite, but no quartz remained in materials that had stayed in suspension on centrifuging for 3 min at 1200 g, although the lines of cristobalite were as prominent as before.

Ross [10] found cristobalite to be present in a very fine state of subdivision in a moderately high silica bentonite from Santa Rita, N. Mex. This specimen showed no crystalline impurities under the microscope, but when examined by x-ray diffraction was found to contain appreciable amounts of cristobalite. Whereas silica in the crystalline state, in excess of a few percent, can be identified by x-ray methods, silica in the amorphous state is not detectable and very finely disseminated crystalline or amorphous silica is, in general, beyond microscopic detection.

The essential purpose of most chemical methods for the determination of free silica or quartz in industrial dusts, refractory clays, ceramic materials, etc., is to eliminate the silicates without attacking the quartz. In some methods a reagent, such as fluosilicic acid [7], fluoboric acid [8], or phosphoric acid [4], [10], that has the property of attacking and dissolving silicates without attacking quartz, is used. In other methods two reagents are used, one, such as potassium bisulfate [1], [11], to decompose the silicates, and another, usually sodium carbonate or sodium hydroxide, to dissolve the freshly released silica. In all these methods the unattacked residue is presumed to represent the quartz (free silica) content of the specimen. In none of them is the possible presence of finely disseminated amorphous or crystalline silica taken into consideration, as such silica is of little interest for the purposes for which these methods are designed. However, in the study of free silica in montmorillonites such finely disseminated silica is of prime importance. As silica in this condition would be appreciably attacked by the reagents used in these methods, the methods are not adapted to the present purpose.

Most to be desired for the determination of free silica in montmorillonites, especially that silica in a finely divided amorphous or crystalline state, is a reagent that will dissolve free silica but that will not attack silicates, or, failing that, one that will dissolve free silica and at the same time will provide a means of estimating the extent to which the silicates have been attacked, thus making it possible to determine how much of the silica dissolved is the result of silicate decomposition.

Experimental

Solubility of opaline silica and cristobalite in 5% sodium carbonate solution

Treatment of the specimen with sodium carbonate has been, for many years, the usual method for the determination of "soluble" silica in rocks and minerals. According to this procedure, the specimen is boiled for 5 min. in a 5% sodium carbonate solution (the volume being kept constant by the addition of water during the boiling period), the mixture is filtered, and dissolved silica in the filtrate is determined in the usual way.

In a geochemical study of bentonite free silica was at first determined in this way. However, when x-ray photographs of the fine fraction showed that appreciable cristobalite was still present after three treatments, it was apparent that this procedure is not satisfactory for the determination of free silica in montmorillonites. A study was then made to determine whether a modification of the procedure would yield satisfactory results.

First a series of experiments was made to determine the solubility of opaline silica and of cristobalite in boiling 5% (approx. 0·47 N) sodium carbonate. Samples of opal from Steamboat Springs, Nev., ground to pass 80 mesh, and ranging in

Table 1. Silica dissolved on treatment of opal with 5% sodium carbonate

Milligrams taken	*Time treated*	*Method of treatment*	*Volume of solution*	*Milligrams dissolved*	*Percent dissolved*
50	5 min	boiling	200	15·7	34·2
100	5 min	boiling	200	24·0	26·2
350	5 min	boiling	200	73·0	22·7
750	5 min	boiling	200	121·6	17·7
10	4 hr	digestion	75	8·6	93·7
100	4 hr	digestion	75	61·0	66·5
350	4 hr	digestion	75	147·4	45·9
750	4 hr	digestion	75	197·4	28·7

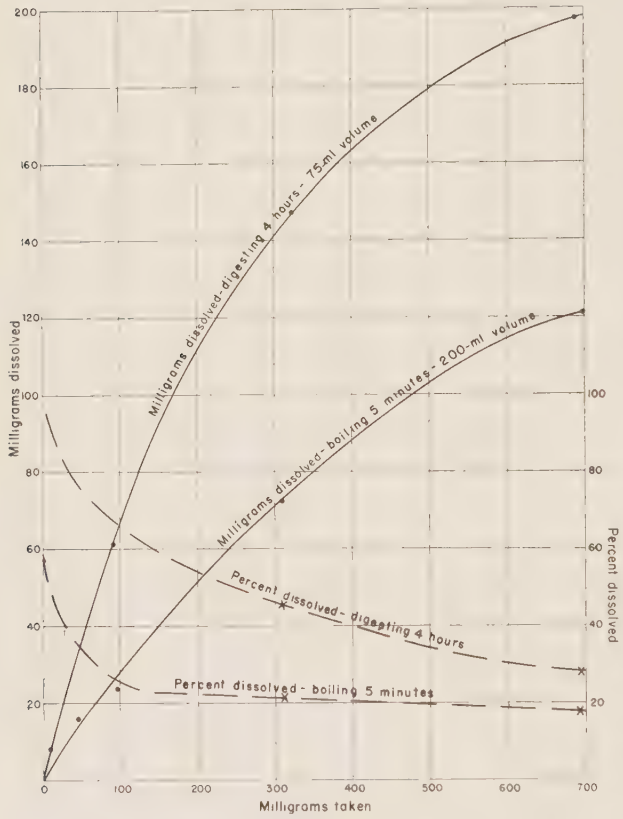

Fig. 1. Solution of opal in 5% Na_2CO_3 solution.

amount from 0·05 to 0·75 g, were boiled for 5 min. in 200 ml of a 5% solution of sodium carbonate in a 100-ml platinum dish, the volume being kept as constant as possible by the addition of distilled water during the boiling period. The undissolved material was then filtered off and washed with 2% sodium carbonate solution. The silica dissolved by the treatment was then determined in the filtrate in the usual way. In a second series of tests 0·01, 0·10, 0·35 and 0·75 g samples of the same specimen of opal were digested on a steam bath in a 100-ml covered platinum crucible with 75 ml of 5% sodium carbonate solution, the mixture being stirred at 30-min intervals. After 4 hrs the undissolved opal was filtered off, and washed with 2% sodium carbonate solution, and the silica in the filtrate determined. The results obtained in these tests are presented in Table 1 and are shown graphically in Fig. 1. In both series of tests the amount of silica dissolved increased with increase in the amount of sample taken but the percentage dissolved decreased. The amount of opal dissolved on boiling 5 min in 5% sodium carbonate solution ranged from 34·2% for the 50-mg sample to 17·7% for the 750-mg sample; on digestion for 4 hrs in the same strength of sodium carbonate solution the amount of silica dissolved ranged from 93·7% for the 10-mg sample to 28·7% for the 750-mg sample.

Table 2. Silica dissolved on digesting 100 mg of opal (91·75 % SiO_2) in 5 % sodium carbonate solution for different periods of time

	Time-hours					
	½	*1*	*2*	*4*	*6*	*8*
Milligrams dissolved	20·8	35·7	51·2	61·0	66·7	67·1

As digestion of the opal for 4 hrs in 5 % sodium carbonate solution resulted in a considerably greater solution of silica than did boiling for 5 min, a series of 100-mg samples was digested for different periods of time in order to determine the optimum digestion period. The samples, in a 100-ml covered platinum crucible, were digested in 75-ml of 5 % sodium carbonate solution on a steam bath, stirring the mixture at 30-min. intervals with a platinum stirring rod. The results, shown in Table 2 and in Fig. 2, indicate that 4 hrs is the optimum period of digestion, 61 mg of silica being disolved in the first 4 hrs as compared with 6·1 mg dissolved in the second 4 hrs. The decreasing amount of silica dissolved in each additional hour of digestion is clearly shown in Fig. 2. The rapid flattening of the curve beyond the 4-hr period indicates that complete solution of 100 mg of opal could not be obtained in a reasonable period of time.

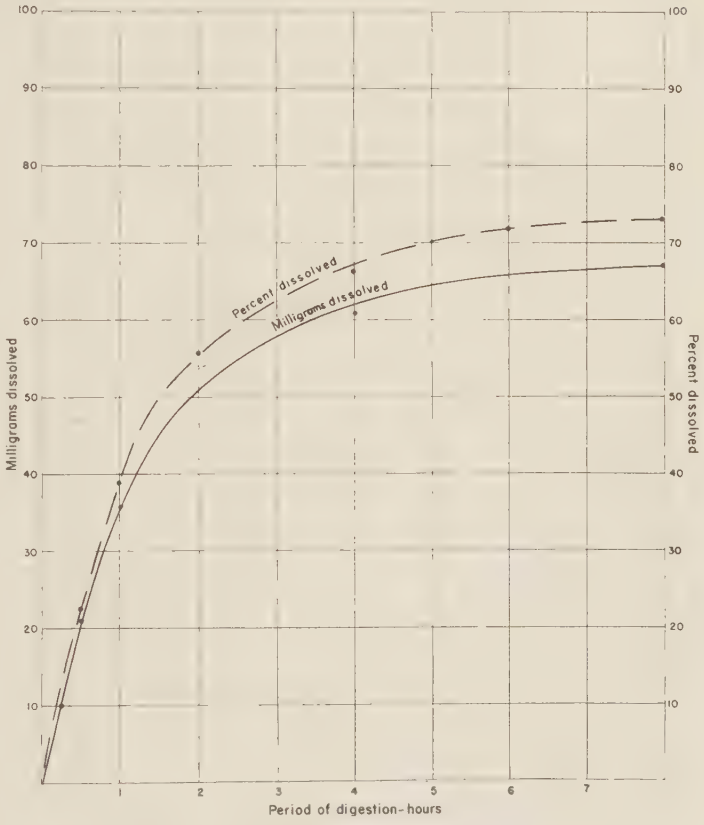

Fig. 2. Solution of opal in N Na_2CO_3 during different periods of digestion (100 mg samples).

Another series of tests was made to determine the effect of retreatment. Redigestion of the samples used in the second series of tests (in which samples of opal ranging from 10 to 750 mg were digested on the steam bath for 4 hrs with 75 ml of 5 % sodium carbonate solution) for a second and third 4-hr period resulted in a total solution of 99·2 % of the silica in the 10-mg sample and of 62 % of the silica in the 750-mg sample. The percentage of silica dissolved from each sample in each treatment is shown in Fig. 3. Three treatments effects 96 % solution of the silica in the

100-mg samples but only 74% solution of the silica in the 350-mg sample and only 62% solution of the silica in the 750-mg sample.

The assumption might be made that the silica first dissolved in these treatments is that present in the finest state of subdivision, but determination of the silica dissolved from 100-mg samples of four different size fractions, 175 to 150, 150 to 75, 75 to 50 and less than 50 microns in diameter, for a 4-hr period under the same conditions as before indicate that even the largest grain size is appreciably attacked by the treatment. The amount of silica dissolved from the different fractions was 38·5 mg, 48·8 mg, 64·5 mg, and 70·0 mg, respectively for the different fractions listed above. Therefore the silica dissolved in the preceding experiments probably represents some attack of all particle sizes present and not complete solution of the finest material first.

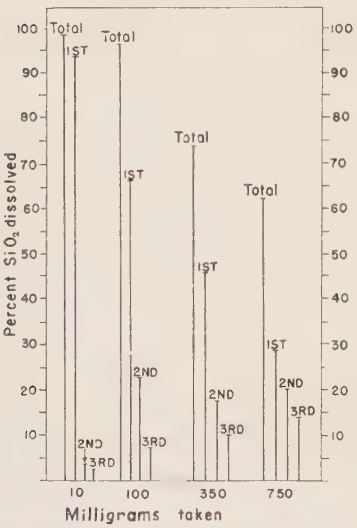

Fig. 3. Percent of SiO_2 dissolved from opal in repeated 4-hrs treatments.

The results obtained on digestion of opal with 5% sodium carbonate solution indicate that solution of silica is never complete, but always fractional in one 4-hr period, no matter how small the amount of opal present—even though the amount present is far less than the amount of silica that can be taken into solution. Lengthening the period of digestion does not result in complete solution, as the amount of silica dissolved in each additional hour of digestion steadily decreases and finally becomes nil after about 8 hrs. Re-treatment of the sample for an additional 4 hrs results in 90 to 95% solution if the amount of opal present is 10 mg or less. If greater amounts of opal are present the percentage of silica dissolved is progressively less the larger the amount taken. Pressumably 90 to 95% of the opaline silica could be dissolved no matter how great the amount present, if sufficient re-treatments were made, but such a procedure would not be practicable. In one or two 4-hr treatments, results for opaline silica by this procedure would always be low, with the percentage recovery depending on the opaline silica content of the sample.

As is to be expected because of its crystallinity, digestion of cristobalite with 75 ml of 5% sodium carbonate solution for 4 hrs on a steam bath (in a 100-ml covered platinum cruicable) resulted in even less solution of silica: 0·2, 6·4, and 25·8 mg were dissolved from 10, 100, and 500-mg samples respectively. The cristobalite used in the tests had been ground to pass 80-mesh (175 microns) but more than half of the material had a grain size of less than 75 microns.

The results of these experiments on the solution of opal and cristobalite by 5% sodium carbonate solution indicate that this is not a satisfactory reagent for the solution of silica in these forms. Solution in one treatment is only fractional, never complete, with the percentage of silica dissolved decreasing with the amount present. This phenomenom suggests a secondary reaction between the silica and sodium carbonate, such as formation of sodium silicate, with perhaps precipitation on the grains, and consequent prevention of complete solution of the silica present.

Solubility of opal and cristobalite in sodium hydroxide

Another reagent commonly used to dissolve released silica after silicate decomposition is sodium hydroxide. Tests of the solubility of 400 mg of opal when digested in different strengths of sodium hydroxide solution (75 ml) for 4 hrs on a steam bath

Table 3. Silica dissolved on digestion of 400 mg of opal in 75 ml of 0·5 N sodium hydroxide for different periods of time

	Time-hours					
	0·5	*1*	*1·5*	*2*	*3*	*4*
Milligrams dissolved	154	259	304	345	362	367
Percent dissolved	42·1	70·5	82·6	94·1	98·6	99·9

gave the following results-N sodium hydroxide, 100%; 0·5N, 100%; 0·25N, 84·7%; 0·125 N, 59·5%. A series of tests was then made to determine the minimum period of digestion required for complete solution of 400 mg of opal (containing 91·75% of silica) by 0·5 N sodium hydroxide—the weakest sodium hydroxide solution that dissolved 400 mg of opal in the 4-hr treatment. The results, presented in Table 3 and Fig. 4, show that 94% of the silica was dissolved in the first 2 hrs the solution curve rises steeply during that period of time and then flattens—rather abruptly—two additional hours being required for solution of the remaining 6%.

Fig. 4. Solution of opal in 0·5 N NaOH during different periods of digestion (400 mg samples).

Results obtained on digestion of cristobalite and quartz of different particle size with 0·5 N sodium hydroxide on a steam bath for 4 hrs are given in Table 4. From 24 to 30% of silica was dissolved from samples of cristobalite ranging in particle diameter from "greater than 175 microns" to "less than 50 microns". In this range the particle size apparently has little influence on the amount of silica dissolved. However, 91·3% of silica was dissolved from the sample made up of particles

Table 4. Solution of cristobalite and quartz by 0·5 N sodium hydroxide (75 ml), digesting on a steam bath for 4 hrs (100-mg samples)

	Particle size—microns					
	Greater than 175	*175–150*	*150–75*	*75–50*	*Less than 50*	*Less than 2*
Cristobalite (milligrams dissolved)	28·1	26·4	24·0	25·5	30·1	91·3
Quartz (milligrams dissolved)	0·3	0·4	0·9	—	—	57·0

less than 2 microns in diameter. The solubility of quartz was much less than that of cristobalite, amounting to less than 1 % of the samples having a particle size greater than 75 microns and 57 % of the sample made up of particles less than 2 microns in diameter. The cristobalite and quartz samples of less than 2 microns in diameter were prepared by grinding them in an agate mortar for several hours, suspending the fine powder thus obtained in distilled water for 24 hrs, siphoning off the upper portion of the suspension carrying the finest fraction of the material, and evaporating to dryness.

A stronger solution of sodium hydroxide would probably effect more complete solution of cristobalite and quartz of colloidal dimensions but this advantage would be offset by the greater damage to the clay structure when using the procedure for the determination of free silica in clay minerals.

Attack of clay structure by sodium hydroxide

In the foregoing tests only solution of silica was studied, but as sodium hydroxide also dissolves alumina, the content of free alumina and the extent of breakdown of the clay structure of the specimen treated may also be determined by this procedure if alumina as well as silica is determined in the sodium hydroxide solution after the treatment, and if an analysis of the clay mineral is available.

To determine the extent of damage to the structure effected by the treatment with 0·5 N and N sodium hydroxide solutions, respectively, duplicate 1-g samples of a bentonite from Amargosa Valley, Calif., were digested for 4 hrs with sodium hydroxide solutions of these strengths; both silica and alumina were determined after filtering of the undissolved material. Digestion with 0·5 N sodium hydroxide resulted in solution off 0·0397 g of silica and 0·130 g of alumina, equivalent to about a 7·5 % breakdown of the structure, assuming all the silica and alumina found in solution to have been derived from such a breakdown. Digestion with N sodium hydroxide resulted in solution of 0·0636 g of silica and 0·0205 g of alumina, equivalent to 11·6 % of breakdown. For this reason it seemed preferable to use the weaker solution for the solution of free silica and free alumina in montmorillonite.

Recommended procedure for the determination of free silica and free alumina in montmorillonites

In this procedure for the determination of free silica and free alumina in montmorillonites it is preferable that associated minerals be removed first by differential settling in order to remove cristobalite and quartz of the larger particle sizes, which

are insoluble, or nearly so, in 0·5 N sodium hydroxide. For most complete separation, it is recommended that the sample be first converted to the Na-form.

Weigh 1 g of the sample into a 100-ml platinum crucible or deep dish, add 75 ml of 0·5 N sodium hydroxide, cover the container with a platinum lid, and digest on a steam bath for 4 hrs, stirring at 30-min intervals with a platinum stirring rod. Filter immediately through a No. 41 Whatman filter paper in a hard rubber funnel, into a platinum dish, returning the filtrate through the filter paper once or twice until a clear filtrate is obtained. Wash the residue on the paper several times with 1 % sodium hydroxide solution. Neutralize the filtrate (and washings) with hydrochloric acid, add 5-ml in excess, and evaporate to dryness. Determine silica and alumina in the usual way.

Calculation of free silica and free alumina in clays

Calculation of the free silica or free alumina from the results obtained by the procedure can best be explained by citing typical examples.

1. Bentonite from Amargosa Valley, Calif.—The ratio of SiO_2 to Al_2O_3 dissolved by the sodium hydroxide treatment is first compared with the SiO_2—Al_2O_3 ratio found on analysis of the sample. If the two ratios are very nearly the same, little excess of either silica or alumina is indicated and the silica and alumina found in the filtrate from the digestion is the result of attack of the structure by sodium hydroxide. For the Amargosa sample, for example, the SiO_2—Al_2O_3 ratio from the analysis is 3·18 and the SiO_2—Al_2O_3 ratio of the material dissolved by the sodium hydroxide treatment is 3·05, indicating only a very slight proportionate excess of alumina dissolved by the treatment. Subtraction of the silica and alumina dissolved from 1 g of the sample from the silica and alumina found by analysis gives the true relative amounts of these constituents in the montmorillonite structure.

SiO_2	Al_2O_3
0·5426	0·1703
0·0397	0·0130
0·5029	0·1573

As Al_2O_3 is the constituent of which there seems to have been a slight excess dissolved, the SiO_2 dissolved is taken as representing SiO_2 released by breakdown of the structure by the sodium hydroxide treatment, which in this sample amounted to 7·27 %. The amount of alumina released by the breakdown is then calculated from the true relative amounts of SiO_2 and Al_2O_3 in the structure and the SiO_2 released by the breakdown.

$\frac{0{\cdot}5029}{0{\cdot}1573} = \frac{0{\cdot}0397}{x}$, $x = 0{\cdot}0122$ g Al_2O_3 released by the breakdown. When this value is subtracted from the amount of alumina dissolved by the sodium hydroxide treatment (0·0130-g), 0·0008 is obtained as the amount of excess Al_2O_3 in the sample. This amount is so small that it may be considered within the limits of analytical error. It may be concluded, therefore, that the sample is essentially free of excess silica and alumina. This sample was also very low in associated minerals (only 0·50 %), which consist principally of feldspar and quartz.

2. Bentonite from Fort Steel, Wyo.—After conversion to the Na-form, the clay fraction was separated from heavier associated minerals by differential settling in

water. The associated minerals, freed as completely as possible from montmorillonite, amounted to 1·80%, and consisted of quartz, a small amount of cristobalite, and a trace of feldspar.

The clay fraction, on analysis, was found to have 60·40% of SiO_2 and 18·26% of Al_2O_3. On digestion with 0·5 N sodium hydroxide, 0·0756 g of SiO_2 and 0·0136 g of Al_2O_3 were dissolved. The SiO_2—Al_2O_3 ratios for the clay fraction and the dissolved material were 3·31 and 5·56 respectively, indicating a much greater proportionate solution of SiO_2 than of Al_2O_3. Therefore, in calculating the amount of free SiO_2 in the sample, the amount of Al_2O_3 dissolved is taken as representing the degree of breakdown of the structure by the digestion with sodium hydroxide. As before, the SiO_2 and Al_2O_3 dissolved are subtracted from the amounts of these constituents found in the clay fraction on analysis, to obtain the true proportion of SiO_2 to Al_2O_3 in the clay structure. The SiO_2 proportionate to the Al_2O_3 dissolved, subtracted from the SiO_2 dissolved, leaves 0·0331, or 3·31%, as the amount of free silica in the sample.

The presence of free silica in this sample is indicated by the negative value obtained for "Y" (−0·016) in calculating the formula by the Ross and Hendricks method from the analysis of the clay fraction. However, when allowance was made for the free silica found on digestion with sodium hydroxide, "Y" was a positive value (0·004), and it was possible to calculate a formula:

$$\underbrace{[Al^{+3}_{1\cdot49}Fe^{+3}_{0\cdot10}Mg^{+2}_{0\cdot43}]}_{2\cdot02}[Si^{+4}_{3\cdot98}Al^{+3}_{0\cdot02}]O_{10}[OH]_{2\ z\ 0\cdot39}$$

The free silica or alumina found in a number of samples of montmorillonite are shown in Table 5.

As indicated by the sodium hydroxide treatment, only one of the samples examined, that from Nieder-Bayern, Germany, contained neither free silica nor

Table 5. Free silica or alumina in montmorillonites, as determined by digestion with 0·5 N sodium hydroxide

Location	SiO_2 *content per gram*	Al_2O_3 *content per gram*	SiO_2 *dissolved per gram*	Al_2O_3 *dissolved per gram*	*Breakdown of structure* %	*Free* SiO_2 *or* Al_2O_3 %
Amargosa Valley, Calif.	0·5426	0·1703	0·0397	0·0130	7·3	0·08 Al_2O_3
Tatátila, Mexico . . .	0·5209	0·1853	0·0286	0·0189	5·5	1·30 Al_2O_3
Nieder-Bayern, Germany	0·5428	0·1792	0·0428	0·0142	7·9	none
Rideout, Utah	0·5813	0·1596	0·1120	0·0012	0·7	10·84 SiO_2
Ardmore, S. Dak. . . .	0·5364	0·1805	0·0133	0·0066	2·5	0·22 Al_2O_3
Irish Creek, Va. . . .	0·5050	0·1723	0·0062	0·0080	1·2	0·60 Al_2O_3
Hector, Calif..	0·5302	0·1850	0·0241	0·0098	4·5	0·15 Al_2O_3
Santa Rosa, Mexico . .	0·5257	0·2018	0·0090	0·0044	1·7	0·10 Al_2O_3
Greenwood, Maine . . .	0·5428	0·2294	0·0257	0·0316	4·7	2·25 Al_2O_3
San Antonio, Tex. . .	0·5780	0·1706	0·0850	0·0018	1·1	7·97 SiO_2
Pala, Calif.	0·5163	0·2183	0·0288	0·0178	5·6	0·60 Al_2O_3
Fort Steel, Wyo. . . .	0·6040	0·1826	0·0756	0·0136	7·4	3·31 SiO_2
Santa Rita, N. Mex. .	0·5415	0·1599	0·0687	0·0076	4·5	4·50 SiO_2
Upton, Wyo.	0·5831	0·2020	0·0410	0·0076	3·8	1·98 SiO_2
Belle Fourche, S. Dak.:						
Top of bed.	0·6437	0·1765	0·1615	0·0016	0·9	15·71 SiO_2
Middle of bed . . .	0·5961	0·2004	0·0541	0·0009	0·4	5·17 SiO_2
Bottom of bed . . .	0·6057	0·2201	0·0355	0·0029	1·3	2·79 SiO_2

alumina, all the silica and alumina dissolved in the treatment being, apparently, derived from attack and breakdown of the clay structure, which, in this sample, amounted to 7·9%. In four other samples the indicated excess was less than 0·25%, as Al_2O_3. As the calculation of free silica or alumina involves the analytical values obtained for SiO_2 and Al_2O_3 in the untreated clay, as well as the values obtained for SiO_2 and Al_2O_3 dissolved, this amount, (0·25%) may be considered negligible and within the limits of analytical error. Of the four samples in which larger amounts of free alumina were indicated, only one (Tatatila) was a bentonite. The others were a gouge clay (Irish Creek) and two pegmatite clays (Greenwood and Pala). The largest amount of free alumina indicated was 2·25%, in the Greenwood sample.

Eight samples, all bentonites, were found to contain free silica, the amount ranging from 1·98 to 15·71%. X-ray powder patterns, taken by F. A. Hildebrand of the United States Geological Survey, of the clay fractions of three of these samples, Rideout, Utah, Fort Steel, Wyoming, and San Antonio, Texas, showed the presence of cristobalite and traces of quartz. Although it is difficult to distinguish between cristobalite and opal when limited amounts are present, the sharpness of the lines suggested that in these samples the mineral was cristobalite. It has been assumed that free silica might more probably be expected in sodium bentonites than in calcium or magnesium bentonites, but of the eight samples found to contain free silica, four were calcium or calcium-magnesium bentonites and four were sodium bentonites. However, these four sodium bentonites samples were all from the same bed, the bed of Wyoming

Table 6. Effect of free silica or free alumina on calculated formula of montmorillonites

Locality	*From analysis*	*Allowing for free silica or alumina*	*Excess %*
Upton, Wyo.	$[Al_{1.55}Fe_{0.20}Mg_{0.24}][Si_{3.94}Al_{0.06}]O_{10}[OH]_2$ x 0·35	$[Al_{1.57}Fe_{0.20}Mg_{0.25}][Si_{3.91}Al_{0.09}]O_{10}[OH]_2$ x 0·36	1·98 SiO_2
Fort Steel, Wyo. . . .	"Y" = −0·016, formula cannot be calculated	$[Al_{1.49}Fe_{0.10}Mg_{0.43}][Si_{3.98}Al_{0.02}]O_{10}[OH]_2$ x 0·39	3·31 SiO_2
Santa Rita, N. Mex. .	"Y" = −0·015, formula cannot be calculated	$[Al_{1.49}Fe_{0.04}Mg_{0.47}][Si_{3.98}Al_{0.02}]O_{10}[OH]_2$ x 0·48	4·50 SiO_2
San Antonio, Tex. . .	"Y" = −0·039, formula cannot be calculated	$[Al_{1.57}Fe_{0.12}Mg_{0.30}][Si_{4.00}Al_{0.00}]O_{10}[OH]_2$ x 0·38	7·97 SiO_2
Rideout, Utah	"Y" = −0·045, formula cannot be calculated	$[Al_{1.56}Fe_{0.05}Mg_{0.39}][Si_{3.98}Al_{0.02}]O_{10}[OH]_2$ x 0·42	10·85 SiO_2
Belle Fourche, S. Dak.:			
Top of bed	"Y" = −0·051, formula cannot be calculated	$[Al_{1.57}Fe_{0.19}Mg_{0.26}][Si_{3.90}Al_{0.10}]O_{10}[OH]_2$ x 0·31	15·71 SiO_2
Middle of bed . . .	$[Al_{1.56}Fe_{0.20}Mg_{0.24}][Si_{3.98}Al_{0.02}]O_{10}[OH]_2$ x 0·28	$[Al_{1.57}Fe_{0.19}Mg_{0.24}][Si_{3.89}Al_{0.11}]O_{10}[OH]_2$ x 0·30	5·17 SiO_2
Bottom of bed . . .	$[Al_{1.60}Fe_{0.18}Mg_{0.22}][Si_{3.92}Al_{0.08}]O_{10}[OH]_2$ x 0·30	$[Al_{1.61}Fe_{0.18}Mg_{0.23}][Si_{3.87}Al_{0.13}]O_{10}[OH]_2$ x 0·30	2·79 SiO_2
Pala, Calif.	$[Al_{1.69}Fe_{0.01}Mg_{0.32}][Si_{3.81}Al_{0.19}]O_{10}[OH]_2$ x 0·43	$[Al_{1.68}Fe_{0.01}Mg_{0.32}][Si_{3.83}Al_{0.17}]O_{10}[OH]_2$ x 0·43	0·60 Al_2O_3
Irish Creek, Va. . . .	$[Al_{1.48}Fe_{0.14}Mg_{0.39}][Si_{3.91}Al_{0.09}]O_{10}[OH]_2$ x 0·43	$[Al_{1.47}Fe_{0.14}Mg_{0.40}][Si_{3.94}Al_{0.06}]O_{10}[OH]_2$ x 0·44	0·60 Al_2O_3
Tatatila, Mexico . . .	$[Al_{1.61}Fe_{0.00}Mg_{0.40}][Si_{3.92}Al_{0.08}]O_{10}[OH]_2$ x 0·44	$[Al_{1.58}Fe_{0.00}Mg_{0.40}][Si_{3.99}Al_{0.01}]O_{10}[OH]_2$ x 0·45	1·30 Al_2O_3
Greenwood, Maine . . .	$[Al_{1.71}Fe_{0.01}Mg_{0.29}][Si_{3.81}Al_{0.19}]O_{10}[OH]_2$ x 0·43	$[Al_{1.67}Fe_{0.01}Mg_{0.30}][Si_{3.91}Al_{0.09}]O_{10}[OH]_2$ x 0·44	2·25 Al_2O_3

(swelling) bentonite exposed north and west of the Black Hills in South Dakota and Wyoming, and three were from the same auger hole. The free silica content of the latter samples, which represent the top, middle, and bottom of the bed, indicate that the free silica content of the clay decreases from top to bottom of the bed. In mining, the top of the bed is discarded, and only the middle and bottom of the bed is taken.

Effect of free alumina or silica on the formulas of montmorillonites

Formulas for the samples studied, calculated before and after making allowance for free alumina or silica, are compared in Table 6. Although the maximum amount of free alumina indicated by the sodium hydroxide treatment was only 2·25% (in the Greenwood sample) this was sufficient to reduce tetrahedral Al^{+3} from 0·19 to 0·09 and octahedral Al^{+3} from 1·71 to 1·67. In the Tatatila sample 1·3% of free alumina reduced tetrahedral Al^{+3} from 0·08 to 0·01 and octahedral Al^{+3} from 1·61 to 1·58. The effect of 0·60% of free alumina in the Pala and Irish Creek samples was less, of course, but discernible.

For five of the eight samples that contained free silica it had been impossible to derive logical formulas from analyses of the untreated samples, as the value obtained for "Y" was negative. After allowing for free silica as determined by treatment with sodium hydroxide, formulas could be calculated for all the samples, with "Y" values as high as 0·024. With respect to the three samples in which free silica was found but for which logical formulas could be derived from the analyses of the untreated samples, allowance for free silica increased the amount of Al, both in tetrahedral and octahedral coordination.

References

[1] Florentin, D. and Heros, M.; Determination of free silica (quartz) in silicates. Bull. Soc. Chim. France for 1947 213–215. [2] Foster, Margaret D.; The importance of the exchangeable magnesium and cation-exchange capacity in the study of montmorillonitic clays. Amer. Min. 1951 **36** 717–730. [3] Gruner, J. W.; Abundance and significance of cristobalite in bentonite and fuller's earth. Econ. Geol. 1940 **35** 867–875. [4] Hirsch, H. and Dawihl, W.; H_3PO_4 as a separating agent in the analysis of ceramic raw materials, ignited products, and mortars. Ber. Dtsch. Keram. Ges. 1932 **13** 54. [5] Hofmann, U., Endell, K. and Wilm, D.; x-ray and colloid-chemical investigations on clays. Angew. Chem. 1934 **47** 539–547. [6] Kelley, W. P.; Calculating formulas for fine-grained minerals on the basis of chemical analysis, Amer. Min. 1945 **30** 1–26. [7] Knoph, A.; Determination of quartz (free silica) in dusts, U.S. Public Health Rpts. 1933 **48** 183–190. [8] Line, W. R. and Aradine, P. W.; Determination of quartz in the presence of silicates. Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.) 1937 **9** 60–63. [9] Ross, C. S. and Hendricks, S. B.; Minerals of the montmorillonite group, U.S. Geol. Survey, Prof. Paper 205B, 1945. [10] Talvitie, N. A.; Determination of quartz in the presence of silicates, using phosphoric acid. Anal. Chem. 1951 **23** 623–626. [11] Trostel, L. J. and Wynne, D. J.; Determination of quartz (free silica) in refractory clays. J. Amer. Ceram. Soc. 1940 **23** 18–22.

Book reviews

SHAND, S. J.; **Rocks for Chemists — an Introduction to Petrology for Chemists and Students of Chemistry.** London: Thomas Murby & Co. 1952. xii + 141 pp. 32 illustrations. 21s.

In this book the author has two stated objects: to introduce chemists to the problems of mineral- and rock-genesis, and to present the study of rocks in a more strongly chemical light than is customary in petrographical writings. For the student of petrology, Professor SHAND achieves a useful summary of the main physico-chemical systems which bear upon the genesis of igneous rocks, and which have been experimentally investigated. After a brief outline of the chemistry of the rockforming minerals and of the observed properties of active lava, he describes his system of igneous-rock classification, and also that of Clark-Iddings-Pirsson-Washington. Then follows a discussion of the igneous rocks in relation to the appropriate physico-chemical systems, arranged thus: Plagioclase Rocks (System plagioclase-pyroxene); Plagioclase Rocks (olivine-plagioclase-pyroxene); Dioritic Rocks (albite-anorthite-orthoclase and pyroxene-amphibole-biotite); Granitic Rocks (orthoclase-albite-silica); Syenitic Rocks (orthoclase-albite with metasilicates of divalent metals); Feldspathoidal Rocks (nepheline-kaliophilite-silica); Heavy Crystal Accumulations. No attempt is made to deal with the nomenclature of igneous rocks, apart from occasional disparaging references to its unnecessary complexity; the emphasis throughout is upon the chemical aspects of genesis.

The author does not find the chemical problems of sedimentation of so much interest as those of the origin of igneous rocks, and devotes only one brief chapter to them. More might usefully have been said here; the assumption that the chemist is more familiar with the reactions involved in weathering, and in the precipitation of carbonates, sulphates, halides and phosphates from aqueous solution than with the chemistry of silicate melts is not necessarily justifiable. The metamorphic rocks are dealt with under the usual headings of dynamic, thermal, hydrothermal and regional and reference is made to the possible relation between the last-mentioned category and the formation of igneous-looking rocks.

For the chemist unfamiliar with, but interested in petrography and petrology this book would appear to offer an admirable introduction to the subjects, provided that he realises that an immensely greater body of geochemical data exists than could be included in this short volume. A wide gap still exists between the results of experimental investigation of mineral- and rock-genesis, and the rocks themselves, as products of long-continued reactions in highly complex systems, often at high pressures and temperatures. The author lays great stress upon the rich and fruitful field for chemical research which still lies in this direction.

The volume is illustrated by an excellent series of photographic plates, bound together at the end.

K. C. DUNHAM

BRIAN MASON; **Principles of Geochemistry.** John Wiley and Sons, New York; Chapman and Hall Ltd., London; 1952, I–VII + 1–276 pages. Price 40s.

This book has the clarity of a well-devised lecture course and indeed, the author tells us in his preface that it is based on courses of lectures he has given in universities in New Zealand and the United States. Like a lecture course also, the book is pruned of the more inconclusive, ragged ends with which the subject of geochemistry, at its present stage, is littered. The author sets out to provide for geologists and other students of the sciences, particularly chemists, a textbook giving the broad principles which have so far emerged in the geochemical field of geology. In this he has succeeded very fully and the title of the book expresses its contents accurately.

The reviewer is full of admiration for the clarity of the author's writing, and for his well-based and logical summaries of complicated borderline fields of science. For instance, in the third chapter dealing with the structure and composition of the Earth he treats, with admirable brevity, the seismic data on discontinuities within the Earth, the physical properties deduced for the various shells, the temperature gradient, the density of the Earth as a whole and the probable distribution of density and pressure in depth. In so few pages the presentation of these facts and hypotheses could not be better and the same is true of much of the rest of the book.

The book is divided into eleven chapters which treat the subject in the more or less conventional way. In an Introduction the subject is defined by quotations from CLARK and GOLDSCHMIDT. These perhaps do not sufficiently emphasize that geochemistry is not only a study of the present distribution of the elements in the Earth but is also a consideration of the changes in the distribution of the elements during the whole interval of time since the Earth became a separate entity. This long period of time, probably about 2–3 thousand million years, has been divided into pre-geological and geological time,

the zero for the latter being the time when the Earth's surface first came to consist of rock and water, with a temperature essentially determined by solar radiation. This is the stage when the geological processes of erosion and deposition of sediment in the sea to form the sedimentary rocks first began. It is certainly convenient to divide in this way the period of time since the origin of the Earth, but the terms used to describe these two time intervals are less satisfactory. It seems to the reviewer that geology should seek to probe back to the very beginning of the Earth as a planetary body just as much as geochemistry, which is surely only a branch of geology. The chemistry of the Earth as a whole must also be considered in relation to that of the sun, the other planets, meteorites, and indeed the whole subject of cosmochemistry. This the author does briefly but very successfully in the second chapter.

Having dealt in the first chapters with the Earth in relation to the Universe and the structure and composition of the Earth as a whole, and after a somewhat unexpected digression on "Some Thermodynamics and Crystal Chemistry", there follow chapters on: "Magmatism and Igneous Rocks"; "Sedimentation and Sedimentary Rocks"; "The Hydrosphere"; "The Atmosphere"; "The Biosphere"; "Metamorphism and Metamorphic Rocks". There is here a pleasant symmetry about the treatment of the various topics but it is a pity to force the symmetry so far as to parallel the universally accepted word metamorphism by the more or less meaningless word magmatism. The chapter on magma, the minerals of igneous rocks and the rocks themselves is so sketchy as to produce an unsatisfactory impression. The problem of the origin of igneous rocks, excluding certain minor groups such as the pegmatites, is at present at a difficult stage which makes the effective summarizing of their geochemistry almost impossible. The other chapters of the book follow the usual line and are well balanced, except that metamorphism is treated unexpectedly fully. The student of geology will enjoy the pleasant summary of the principles of metamorphism provided by this chapter and it will be informative to chemists and others, but in the opinion of the reviewer it is not fully relevant to the subject of the book. Description of the actual minerals and mineral assemblages present in metamorphosed rocks, even when related as far as possible to the physical conditions of temperature and pressure, is not geochemistry, although useful background information. Primarily geochemistry is not concerned with the particular mineral phases and their mutual relations unless bulk changes in chemical composition are also involved, and this is metasomatism and not metamorphism. The extent of metasomatic processes in the Earth's crust is a matter of vigorous investigation at the moment and the author has wisely treated the matter only briefly, both in this chapter and in the final chapter on the geochemical cycle. Some day the extent and mechanism of metasomatic changes will be more fully understood and no doubt, they will then justify a chapter of their own in a book such as this.

At various points in the book the available data on the distribution of the isotopes of a particular element are given and discussed. Thus the distribution of the carbon isotopes is considered and it is shown how this has been used to indicate the order of magnitude of the total amount of coal and petroleum in the Earth, how it provides a clue to the age of certain geological materials and even how it may help to decide whether a doubtful Pre-Cambrian fossil is really of organic origin or not. The geochemical distribution of isotopes is a great field of research which, in the immediate future, is sure to be extensively exploited for its own sake and for the help it will provide in the solution of petrogenetic and geological problems.

The publication of a new book on geochemistry is something of an event and there have been two in the English language within two years. Comparison between the volume under review and the slightly earlier one by RANKAMA and SAHAMA* is inevitable and it shows that there is room for both. The present work covers roughly the same ground as Part I of RANKAMA and SAHAMA's "Geochemistry" and it does so very successfully; it is on the whole more readable but at the same time it is far less well documented. These differences largely arise from the somewhat different audiences to which the books are addressed, but even having in mind that the book under review is primarily a text book it would have been an advantage if, as well as the references with notes which are given at the end of each chapter, there had been brief references to many more original papers so that the reader would know better the source of the information given, and could more easily refer to it if he wished.

BRIAN MASON'S book is most welcome for there is nothing covering the same ground in the English language. It will be read with interest and profit by students of geology and chemistry and no doubt also by many others who want a glimpse of this fascinating field of science. Just as there are certain books on astronomy which have the power to grip the imagination of the enquiring reader so, too, should this work on geochemistry.

L. R. WAGER

* Geochim. et Cosmochim. Acta, 1952 **2** 255.

Also published by Pergamon Press:

SPECTROCHIMICA ACTA

Edited by

R. BRECKPOT Louvain
V. A. FASSEL Ames, Iowa
A. GATTERER Città del Vaticano
H. KAISER Dortmund
E. LOEUILLE Paris
R. L. MITCHELL Aberdeen
E. H. S. van SOMEREN London

Spectrochimica Acta is an international research journal devoted to the publication of papers in the field of Spectrochemistry and the application of spectroscopy to chemical problems. Primary emphasis is placed on problems relating to qualitative and quantitative analysis by means of ultraviolet, visible and infra-red emission and absorbtion spectra. The journal appears in parts published at frequent intervals making a volume of about 500 pages.

PRICE PER VOLUME: £5.15s. 6d. (U.S.A. $16)

PERGAMON PRESS LTD., 2, 3 & 5 STUDIO PLACE KINNERTON STREET, LONDON S. W. 1.

IN STACKS
Sep '62 0
Mar 63 F
Dec 64 F
Mar 65 F

Lange, Maxwell & Springer Ltd.

SCIENTIFIC, MEDICAL AND TECHNICAL BOOKSELLERS

take this opportunity to announce that they have established a special division within their organisation to handle exclusively the supply of Scientific, Technical and Medical literature to Industrial and Educational Research Organisations and Libraries.

This division offers the following services:

- **Regular News Service** regarding newly published books and journals in all languages on Scientific, Technical and Medical subjects, contained in the LANGE, MAXWELL & SPRINGER BOOK NEWS sent free of charge on request
- **Supply of books and periodicals** on Subscription, published anywhere and in any language. Prices charged are at the official rate of exchange
- **Supply of Rare and Out-of-Print Books, Sets and Runs of Periodicals**
- **Translations of Foreign language Articles** undertaken
- **Hand-binding in our own bindery:** Speedy service at competitive prices
- **Books sent on approval if required**
- **Purchase or exchange** of surplus books and journals

We shall be pleased to arrange for our Representative to call in order to discuss with you any problems you may have with regard to the supply of Scientific, Technical and Medical literature

LANGE, MAXWELL & SPRINGER LTD.

41–45 NEAL STREET, LONDON, W.C.2

Telephone: Temple Bar 1124

Printed by Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg